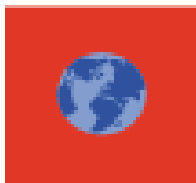


ADEME



Région



Provence-Alpes-Côte d'Azur



UNIVERSITÉ DE PROVENCE

LABORATOIRE CHIMIE PROVENCE

CNRS / UMR 6264



ÉQUIPE INSTRUMENTATION ET RÉACTIVITÉ
ATMOSPHÉRIQUE

Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem : Application aux aérosols organiques atmosphériques

Julien DRON

Thèse de doctorat de l'Université de Provence

Spécialité Biosciences de l'Environnement, Chimie, Santé

École doctorale de Sciences de l'Environnement

Soutenance le 27 juin 2008

Jury

J. P. PUTAUD	Rapporteur (EC-JRC/IES, Ispra - Italie)
M. SCHWELL	Rapporteur (LISA, Univ Paris 12)
R. SEMPÉRÉ	Président (LMGEM, Univ Aix-Marseille 2)
L. CHARLES	Examinatrice (LCP-SACS, Univ Aix-Marseille 1)
H. WORTHAM	Directeur de thèse (LCP-IRA, Univ Aix-Marseille 1)
N. MARCHAND	Directeur de thèse (LCP-IRA, Univ Aix-Marseille 1)
B.-O. DUCREUX	Financier (ADEME)

UNIVERSITÉ DE PROVENCE AIX-MARSEILLE 1

LABORATOIRE CHIMIE PROVENCE

CNRS / UMR 6264

ÉQUIPE INSTRUMENTATION ET RÉACTIVITÉ ATMOSPHÉRIQUE

**Analyse fonctionnelle par
spectrométrie de masse tandem :
Application aux aérosols organiques
atmosphériques**

Julien DRON

Thèse de doctorat de l'Université de Provence

Spécialité Biosciences de l'Environnement, Chimie, Santé

École doctorale de Sciences de l'Environnement

Sous la direction de Henri WORTHAM et Nicolas MARCHAND

Soutenue le 27 juin 2008

REMERCIEMENTS

aux membres du jury pour s'être déplacé et pour avoir accepté de lire et discuter ce manuscrit, et d'en avoir corrigé les erreurs.

à Nicolas Marchand et Henri Wortham pour avoir su m'encadrer sans faillir durant ces trois années ; pour avoir su écouter et discuter les positions de chacun ; pour m'avoir accordé la liberté et l'autonomie nécessaires ; pour avoir cédé à certains caprices et pas à d'autres ; en bref pour m'avoir un peu paterné et parfaitement accueilli au sein de l'équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique du Laboratoire Chimie Provence. Heureux j'ai été de travailler avec vous, et jamais à reculons je ne suis venu au laboratoire.

à Catherine Massiani pour m'avoir accueilli au sein de feu le Laboratoire Chimie et Environnement.

à l'ADEME et à la Région PACA pour avoir financé ces travaux ; de m'avoir permis de dormir sous un toit ; et de consommer de nombreux produits pendant trois ans. Aussi à l'Université de Provence et aux ASSEDIC pour s'être chargées des 8 derniers mois, avec cependant une plus grande retenue.

à l'association ATMOPACA pour sa collaboration, et en particulier pour le séjour dans un tunnel 3 étoiles à Marseille.

à Brice Temime pour son aide précieuse, sa disponibilité et son « nice » sourire ; pour la fascination qu'il a malgré lui exercé sur moi par son obstination et son acharnement à découvrir de nouveaux produits d'ozonolyse de l'indène. Grâce à toi, je ne verrai plus le « Trolley Bus » de la même manière...

à Imad El Haddad pour le cœur et la passion qu'il met dans son travail, et qu'il a par conséquent en partie mis dans le mien. J'ai été très content de partager avec toi travail, résultats, et cafés-passerelle. Je te souhaite le meilleur pour la suite.

à Wuyin Zheng et Eghere Abidi pour les travaux indispensables qu'elles ont réalisé pour moi. Merci aussi d'avoir été les cobayes de mes premières expériences en tant qu'encadrant de stagiaires.

à Greg et Laurent Poulain pour m'avoir initié aux mystères et aux possibilités du Varian 1200L, et pour m'avoir aidé dans mon travail quand j'étais dans le besoin. Un grand merci à tous les personnels du laboratoire, qu'ils soient doctorants, post-doctorants, stagiaires, techniciens, secrétaires, professeurs et autres maîtres de conférence, pour leur aide et leur soutien, tant scientifique que logistique ou administratif. Un merci particulier à ceux de l'équipe « Air », sans oublier les « ex » Bruno Jourdain et Didier Voisin.

à tous les thésards, post-doctorants, stagiaires et autres, qui ont arpenté les couloirs des bâtiments 7 & 10 pour avoir offert un volet festif vital ; pour leur discussions très éloignées de la chimie et de l'environnement ; pour la découverte des nuits phocéennes en leur compagnie.

à mes amis, de même qu'à mes parents, mon frère, ma famille, qui me soutiennent depuis bien longtemps dans tous les domaines, et ce quelque soient mes choix.

à Cyrielle, pour avoir supporté mes humeurs des derniers mois sans rechigner, de m'avoir motivé et poussé dans mon travail quand c'était nécessaire, mais aussi d'avoir réussi à me faire oublier tout ce qui suit quand il le fallait. Sans toi, je serai encore en train d'écrire ce mémoire aujourd'hui. À Luna aussi, qui s'est avérée un excellent défouloire !

ANALYSE FONCTIONNELLE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE TANDEM : APPLICATION AUX AÉROSOLS ORGANIQUES ATMOSPHÉRIQUES

RÉSUMÉ

La matière organique particulaire (POM) des aérosols atmosphériques présente une composition chimique particulièrement complexe. Au mieux, seulement 20 % en masse des particules parviennent à être identifiés par les techniques de spéciation moléculaire. D'autre part, les méthodes d'analyse globale conduisent à une simplification importante de la matrice et par conséquent à une perte d'informations. Les travaux menés au cours de cette thèse s'inscrivent dans un objectif de développement de méthodes d'analyse chimique innovantes et complémentaires, permettant une meilleure connaissance et une meilleure compréhension de la fraction organique des aérosols atmosphériques. Trois méthodes d'analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem (MS/MS) ont été mises au point, pour la détermination quantitative des fonctions chimiques carboxyliques (R-COOH), carbonyles (R-CO-R') et nitros (R-NO₂). Dans les trois cas, la précision des mesures a été estimée par le calcul de la variabilité obtenue pour l'analyse de 25 mélanges références constitués de 16 à 31 composés selon la fonction étudiée, dans des proportions différentes d'un mélange à un autre. Le résultat de cette étude statistique montre une erreur analytique inférieure à 20 % pour chacune des trois fonctions. Les limites de détection (de l'ordre de 0,005 mM) et la gamme de linéarité (0,01 – 0,5 mM) ont permis d'appliquer les méthodes développées sur des échantillons d'aérosols organiques secondaires produits en chambre de simulation, d'aérosols à l'émission, et sur des aérosols atmosphériques. Les résultats obtenus sont cohérents avec la littérature et notre connaissance actuelle des aérosols. Plusieurs pistes de réflexion sur l'utilisation des méthodes développées sont enfin présentées et montrent l'intérêt de cette nouvelle approche en termes d'études des sources et de vieillissement de l'aérosol.

Mots-clé : Spectrométrie de masse tandem ; analyse fonctionnelle ; matière organique particulaire ;
aérosol atmosphérique ; acides carboxyliques ; carbonyles ; nitros.

ABSTRACT

The particulate organic matter (POM) of atmospheric aerosols presents a chemical composition which is particularly complex. At best, only 20 % of the particulate mass can be identified by means of molecular speciation techniques. On the other hand, global analysis methods lead to a great simplification of the matrix and thus to a loss of information. The work carried out during this thesis aim to develop innovative and complementary methods of chemical analysis, enabling a better knowledge and a better comprehension of the organic fraction of atmospheric aerosols. Three functional group analytical methods using tandem mass spectrometry (MS/MS) have been developed, for the quantitative determination of the carboxylic (R-COOH), carbonyl (R-CO-R') and nitro (R-NO₂) functional groups. In the three cases, the precision of the measurements was estimated by calculating the variability obtained for the analysis of 25 reference mixtures constituted of 16 to 31 compounds according to the studied functional group, in different proportions from one mixture to another. The result of this statistical study shows an analytical error below 20 % for each of the three functional groups. The detection limits (approximately 0,005 mM) and the linearity range (0,01 – 0,5 mM) allowed the application of the developed methods to samples of secondary organic aerosols produced in simulation chamber, emission aerosols, and atmospheric aerosols. The results obtained are in accordance with literature and our present knowledge of the aerosols. Several lines of inquiry on the way of using the developed methods are finally presented, highlighting the relevance of this new approach in terms of source apportionment and aerosol ageing studies.

Keywords: Tandem mass spectrometry ; functional group analysis ; particulate organic matter ;
atmospheric aerosol ; carboxylic acids ; carbonyls ; nitros.

SOMMAIRE

Introduction Générale	7
Liste des Abréviations	11
PARTIE I – FRACTION ORGANIQUE DES AEROSOLS ET CONTEXTE ANALYTIQUE	13
CHAPITRE 1 / MATIERE ORGANIQUE PARTICULAIRE	15
1. Incidence des aérosols sur le climat et la santé	16
1.1. Forçage radiatif	16
1.2. Impacts sanitaires et écologiques	17
1.3. Visibilité	19
2. Sources des aérosols atmosphériques primaires	19
2.1. Sources naturelles	20
2.2. Sources anthropiques	22
3. Aérosols secondaires et vieillissement	23
3.1. Réactivité des VOC	24
3.2. Formation des aérosols organiques secondaires	26
3.3. Vieillissement des aérosols	27
3.4. Conclusion	28
4. Composition chimique de la matière organique particulaire	29
4.1. Composés non fonctionnalisés	29
4.2. Oxygénés	33
4.3. Azotés et soufrés	38
4.4. Macromolécules	39
4.5. Masse manquante des aérosols organiques	41
CHAPITRE 2 / CONTEXTE ANALYTIQUE	43
1. Spéciation moléculaire	44
1.1. Couplages chromatographie / spectrométrie de masse	44
1.2. Résolution chromatographique	44
1.3. Discrimination	46
1.4. Étalonnage	47
1.5. Identification	48
1.6. Couplage GCxGC/MS	49
1.7. Résonance cyclotronique ionique et résolution des analyseurs de masses	50
2. Analyse globale	52
2.1. Carbone organique (OC), élémentaire (EC) et soluble dans l'eau (WSOC)	52
2.2. Mesure du carbone-14	53
2.3. Traceurs moléculaires	54
2.4 Spectromètres de masse en ligne	54
3. Analyse fonctionnelle	56
3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	56
3.2. Résonance magnétique nucléaire	58
3.3. Problématiques analytiques liées à la matrice POM	60

PARTIE II – DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES	61
CHAPITRE 1 / ANALYSE FONCTIONNELLE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE TANDEM	63
1. Spectrométrie de masse tandem	64
1.1. Principe de la spectrométrie de masse tandem	64
1.2. Modes de balayage	64
1.3. Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem	66
1.4. Spectromètre de masse à géométrie triple quadripolaire	66
2. Source d'ionisation	67
2.1. Choix de la source d'ionisation	67
2.2. Fonctionnement de la source APCI	69
2.3. Solvants d'ionisation	70
2.4. Efficacité d'ionisation	70
3. Conclusion	71
4. Annexe relative à ce chapitre	72
CHAPITRE 2 / FONCTION CARBOXYLIQUE	73
1. Introduction	74
2. Choix de la méthode d'analyse	74
2.1. Fragments caractéristiques	74
2.2. Comparaison des modes NL 44 et NL 32	76
3. Validation de l'analyse par NL 32 sur des mélanges références	78
3.1. Analyse de mélanges références	78
3.2. Méthode statistique, répétabilité et calibration	78
4. Annexes relatives à ce chapitre	80
5. Article A, "Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry"	80
CHAPITRE 3 / FONCTION CARBONYLE	91
1. Introduction	92
2. Choix de la méthode d'analyse	92
2.1. Fragmentation de la fonction carbonyle	92
2.2. Perte du fragment neutre C_6H_5N	94
3. Analyse de mélanges références	95
3.1. Répétabilité et approche statistique	95
3.2. Calibration	96
4. Annexes relatives à ce chapitre	97
5. Article B, "New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry"	97
CHAPITRE 4 / FONCTION NITRO	109
1. Introduction	110
2. Choix de la méthode d'analyse	111
2.1. Fragmentation des composés nitrés	111
2.2. Comparaison des modes NL 30 et PAR 46	111
3. Analyse de mélanges références	111
3.1. Validation de la méthode d'analyse	111
3.2. Artefact de la fonction nitrate et application à l'aérosol	112
4. Article C, "Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter"	113

CHAPITRE 5 / EFFET DE COMPETITION A L'IONISATION, EFFET DE MATRICE	127
1. Introduction	128
2. Optimisation du débit d'injection	129
3. Effet de compétition entre analytes	131
3.1. <i>Impact de la concentration totale en fonctions chimiques</i>	132
3.2. <i>Impact de la composition relative en analytes</i>	136
4. Effet de compétition entre analytes et matrice	137
4.1. <i>Impact sur l'analyse d'un mélange référence</i>	137
4.2. <i>Impact sur la mesure de la concentration dans un échantillon réel</i>	138
5. Effet de matrice	139
6. Conclusion	141
 PARTIE III – APPLICATIONS AUX AEROSOLS	 143
CHAPITRE 1 / PRESENTATION DES ÉCHANTILLONS ET RESULTATS D'ANALYSES	145
1. Aérosol organique secondaire	146
1.1. <i>Ozonolyse de l'indène</i>	146
1.2. <i>Photooxydation de l'o-xylene</i>	147
1.3. <i>Résultats</i>	148
1.4. <i>Fonctionnalisation de la matière organique</i>	150
2. Sources d'émissions	152
2.1. <i>Trafic routier</i>	152
2.2. <i>Combustion de bois</i>	156
2.3. <i>Discussion</i>	159
3. Aérosols atmosphériques	161
3.1. <i>Sites et conditions de prélèvements</i>	161
3.2. <i>Résultats</i>	162
3.3. <i>Discussion</i>	166
4. Conclusion	168
CHAPITRE 2 / PERSPECTIVES OFFERTES POUR L'ÉTUDE DE L'AEROSOL	169
1. Composition des SOA produits en chambre de simulation	170
1.1. <i>Acides carboxyliques et carbonyles</i>	170
1.2. <i>Oligomères</i>	172
1.3. <i>Conclusions</i>	174
2. Discrimination des sources d'émission	175
2.1. <i>Fonctionnalisation de la POM</i>	175
2.2. <i>Profils apparents</i>	179
3. SOA et vieillissement de l'aérosol atmosphérique	183
3.1. <i>Introduction bibliographique</i>	183
3.2. <i>Fraction secondaire des fonctions chimiques</i>	185
4. Conclusion	189
Conclusion Générale	191
Index des Figures	195
Index des Tableaux	201
Références	205
Annexes	229

INTRODUCTION

L'homme est en interaction permanente avec son environnement, défini comme étant ce qui nous entoure. Les premières actions importantes relatives à sa protection sont prises à la fin du XIX^{ème} siècle aux États-Unis d'Amérique par la création des premiers parcs nationaux (Yellowstone, 1872), et au Royaume-Uni par l'instauration d'une loi protégeant les cours d'eau (1876). Selon l'OECD (Organisation de Coopération et de Développement Économiques), ces nations figurent pourtant aujourd'hui parmi les principaux pollueurs mondiaux. Les premières législations françaises en matière d'environnement ne voient le jour que dans les années 60, avec l'adoption de lois relatives à la création de parcs nationaux et à la lutte contre la pollution des eaux. Peut-être en raison de son aspect faussement immuable, l'atmosphère ne reçoit de considération que beaucoup plus tard, la première directive cadre sur la qualité de l'air n'étant adoptée qu'en 1996. La réponse de ce compartiment environnemental aux actions de l'homme a pourtant des répercussions très variées et potentiellement très lourdes sur notre civilisation. L'attribution en 2007 du Prix Nobel de la Paix à l'IPCC (Groupement International d'Experts sur le Climat) et à Al Gore, ex-candidat à la présidence des USA, souligne que ces incidences peuvent aller jusqu'à remettre en cause une certaine stabilité diplomatique mondiale.

L'aspect environnemental lié à la qualité de l'air est un moteur économique, comme l'affirme R. K. Pachauri dans son discours au Comité Nobel après la remise du prix à l'IPCC, « la réduction des émissions de gaz à effet de serre peut produire de multiples bénéfices au niveau local en termes de développement économique et de réduction de la pauvreté, d'emploi, de sécurité énergétique, et de protection locale de l'environnement. ». Pourtant, la participation anthropique à la dégradation de la qualité de l'air et aux changements climatiques ainsi que la réalité même de ces phénomènes sont fréquemment remis en cause. Ces critiques sont basées sur les fortes incertitudes qui y sont associées, dans un monde paradoxalement basé sur des modèles et des prévisions économiques dont la faible robustesse a pu être constatée à maintes reprises. Les difficultés des scientifiques à évaluer les causes et les impacts des changements climatiques avec précision, notre relative impuissance face à leurs conséquences potentiellement lourdes, l'échelle planétaire du phénomène, et l'éventuel alarmisme découlant d'une telle situation ont néanmoins fait du réchauffement climatique et de la pollution atmosphérique l'un des emblèmes actuels de la protection de l'environnement.

En 1988 les Nations Unies et l'organisation mondiale de la météorologie (WMO) ont mis en place l'IPCC, chargé de réunir les travaux scientifiques réalisés dans les domaines concernés par l'évolution du climat et d'en informer au mieux l'ensemble des populations, des pouvoirs politiques et économiques. La démarche scientifique indique qu'une meilleure compréhension du phénomène est indispensable pour y apporter une réponse efficace, adaptée et mesurée. De même, une meilleure compréhension découle nécessairement d'une meilleure connaissance des différents facteurs mis en jeu. L'atmosphère est un milieu complexe, changeant et en interaction permanente avec les autres compartiments environnementaux. Or, la complexité d'un système est généralement corrélée avec les difficultés rencontrées pour en résoudre le fonctionnement.

Les aérosols illustrent bien la complexité du milieu atmosphérique et constituent vraisemblablement la plus grande incertitude quant à l'estimation de leurs implications dans les changements climatiques et la qualité de l'air. D'un point de vue sanitaire, ils sont simplement considérés comme des particules inertes présentes à une certaine concentration dans l'atmosphère, aussi une valeur limite d'exposition pour la protection de la santé humaine est actuellement fixée à $50 \mu\text{g.m}^{-3}$ de particules de diamètre inférieur à $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}) pendant un maximum de 35 jours. Il n'existe cependant aucun seuil d'alerte pour la pollution aux particules et, seules les PM_{10} sont considérées alors que les particules de diamètre inférieur à $2,5 \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$) sont connues comme étant les plus nocives. Surtout, la composition chimique des particules n'est encore que très partiellement connue. De la même manière, l'étude des impacts climatiques des aérosols portent essentiellement sur leur capacité à diffuser ou à absorber la lumière. La composition des particules n'a été dans ce cadre que très récemment prise en compte, et ces récents modèles climatiques se contentent généralement de ne distinguer que leurs trois composantes principales, les fractions organique, inorganique, et minérale.

De ces trois fractions, la matière organique des aérosols est certainement la plus étudiée aujourd'hui, mais demeure malgré tout celle dont l'état des connaissances scientifiques reste le plus limité. Elle est pourtant directement impliquée dans les mécanismes de formation et d'évolution des particules dans l'atmosphère, et par conséquent dans la plupart des phénomènes climatiques. Elle tient aussi très probablement un rôle important dans les effets nocifs des aérosols. La complexité de la structure et de la composition organique des aérosols constitue la principale difficulté à leur intégration dans les études d'impact sanitaire ou climatique.

Quoiqu'il en soit, l'augmentation des connaissances au sujet de la fraction organique des aérosols tend à confirmer leur rôle majeur dans la chimie atmosphérique et une meilleure connaissance de leur composition chimique paraît aujourd'hui indispensable. Les progrès constatés à ce sujet lors de ces dernières décennies sont très liés aux avancées réalisées dans les différents domaines de la chimie analytique. Les nombreuses techniques mises au point pour l'analyse chimique de la fraction organique des aérosols se sont imposées comme un

outil incontournable pour l'étude de la chimie atmosphérique. Elles représentent en quelque sorte les yeux des scientifiques travaillant dans ce domaine. Plusieurs approches sont disponibles pour la caractérisation de la matière organique des aérosols. La spéciation moléculaire permet l'identification de nombreux composés, mais se heurte à la complexité de la matrice et demeure cantonnée à l'identification de moins de 20 % de la masse de la fraction organique des aérosols (Schauer 2000, Hamilton 2005, Decesari 2006). D'autre part, des techniques d'analyse globale tiennent compte de la totalité de la masse des particules, mais rendent une vision très simplifiée de l'aérosol.

L'analyse fonctionnelle offre une information de nature complémentaire par la détermination des fonctions chimiques rencontrées au sein de la matière organique particulaire. Les groupes fonctionnels sont impliqués dans la plupart des caractéristiques physico-chimiques des composés organiques, comme la réactivité, la polarité, l'acidité, l'hygroscopicité, voir même la nocivité des molécules. Ces caractéristiques sont primordiales dans l'étude des mécanismes réactionnels de la chimie atmosphérique et l'évolution des aérosols par exemple, mais aussi pour la détermination de la toxicité potentielle des particules. Les distributions en fonctions chimiques pourraient se révéler propres à un aérosol donné, et ainsi être caractéristiques des sources d'émissions ou corrélées à différents paramètres atmosphériques. Leur détermination pourrait ainsi renseigner sur les différentes origines et étapes de la vie d'un aérosol. Le nombre de fonctions chimiques différentes est aussi relativement limité, notamment par rapport aux milliers de composés organiques qui constituent la matière organique particulaire. Elles apparaissent donc aussi très adaptées à une intégration dans des modèles climatiques ou de réactivité chimique.

Parmi les nombreuses techniques analytiques existantes, la spectrométrie de masse figure sans doute parmi celles qui ont bénéficié des progrès les plus importants ces dernières décennies. Elle est aujourd'hui l'une des techniques d'analyse chimique offrant le plus de perspectives, et est principalement utilisée pour l'identification des composés. Cependant, beaucoup de ses capacités restent encore à explorer. Les travaux réalisés lors de ce doctorat s'inscrivent dans le développement de techniques analytiques originales visant à améliorer notre connaissance de la composition organique des aérosols, par l'utilisation de la spectrométrie de masse pour l'analyse fonctionnelle de la matière organique particulaire. Le cadre de l'étude est défini en première partie par la présentation des principaux axes de recherches sur les aérosols organiques, de l'état des connaissances sur la composition organique des particules, et du contexte analytique actuel. Le cœur des travaux réalisés est détaillé en seconde partie, par la description des développements analytiques réalisés, de leurs performances et de leurs éventuelles limitations. Trois méthodes d'analyses ont été mises au point, pour la détermination quantitative des fonctions carboxyliques (R-COOH), carbonyles (R-CO-R') et nitros (R-NO_2). Enfin, des échantillons représentatifs d'une grande variété d'aérosols d'intérêt ont été analysés, l'aérosol organique secondaire (SOA), l'aérosol à l'émission, et l'aérosol atmosphérique. Les résultats ont été étudiés et ont pu être interprétés, révélant les différentes perspectives offertes par les méthodes analytiques mises au point.

LISTE DES ABREVIATIONS

Dans un souci d'homogénéité avec l'ensemble du texte écrit en français et des articles écrits en anglais, toutes les abréviations sont données dans leurs formes anglaises.

AIR APS	Association de surveillance de la qualité de l'air dans l'Ain et les pays de Savoie
AMS	Spectromètre de masse aérosol (Aerodyne)
amu	Unité de masse atomique
APCI	Source d'ionisation chimique à pression atmosphérique
API	Source d'ionisation à pression atmosphérique
APPI	Source d'ionisation photochimique à pression atmosphérique
ATMO-Nord	Association de surveillance de la qualité de l'air en région Nord-Pas-de-Calais
ATMOPACA	Association de surveillance de la qualité de l'air en région PACA
BSTFA	N,O-bis-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
CAFE	Programme européen « air propre pour l'Europe »
CCN	Noyau de condensation nuage
CE	Énergie de collision
CI	Ionisation chimique
CID	Dissociation induite par collision
CMB	Modèle de caractérisation des sources d'émission (chemical mass balance)
CPI	Index de préférence carbone
Cps	Coups par seconde
δ	Déplacement chimique (ppm)
DAU	Mode de balayage par suivi des ions produits
DNPH	Dinitrophényl hydrazine
EC	Carbone élémentaire
ECD	Détection par capture d'électron
EI	Impact électronique
ESI	Source d'ionisation par électrospray
EUPHORE	Chambre européenne de simulation de photoréactivité
FAB	Source d'ionisation par bombardement d'atomes
FD	Source d'ionisation par désorption de champ
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FT-IR	Infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HOA	Aérosol organique de type hydrocarbures
HULIS	Substance similaire aux acides humiques
IARC	Agence internationale de la recherche sur le cancer
INERIS	Institut national de l'environnement industriel et des risques
IPCC	Groupement international d'experts sur le climat (GIEC)
LC	Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC)
LCME	Laboratoire de chimie moléculaire et environnement (Université de Savoie)
LD	Limite de détection
LGGE	Laboratoire de glaciologie et géophysique de l'environnement (Université de Grenoble 1)
LQ	Limite de quantification
M	Concentration en mol.L ⁻¹

Abréviations

MALDI	Ionisation par désorption laser assistée par matrice
MRM	Mode de balayage par suivi de multiples réactions
MS	Spectrométrie de masse
MS / MS	Spectrométrie de masse tandem
MW	Masse molaire (en g.mol ⁻¹)
<i>m/z</i>	Rapport masse / charge
NL	Mode de balayage par perte de neutre
NMR	Résonance magnétique nucléaire du proton (H-NMR) ou du carbone (¹³ C-NMR)
NO _x	Oxydes d'azote (NO et NO ₂)
OA	Aérosol organique
OC	Carbone organique
OECD	Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE)
OOA	Aérosol organique oxygéné
PAH	Hydrocarbure aromatique polycyclique
PAK	Cétone aromatique polycyclique
PAQ	Quinone aromatique polycyclique
PAR	Mode de balayage par suivi des ions précurseurs
PFPH	Pentafluorophényl hydrazine
PM ₁₀	Particules de diamètre inférieur à 10 µm
PM _{2.5}	Particules de diamètre inférieur à 2,5 µm
POA	Aérosol organique primaire
POM	Matière organique particulaire
POVA	Programme sur la pollution des vallées alpines (voir Marchand 2003 & 2004)
ppm, ppb	Parties par millions, parties par billions
QqQ	Spectromètre de masse à géométrie triple quadripolaire
q-TOF	Spectromètre de masse quadripolaire couplé à un analyseur par temps de vol
R ²	Coefficient de corrélation
RSD	Coefficient de variation
SEC	Chromatographie par exclusion stérique
σ	Déviations standard
SIM	Suivi spécifique d'un ion
SMPS	Scanning mobility particle sizer (analyseur de la granulométrie des particules)
S / N	Rapport signal sur bruit
SOA	Aérosol organique secondaire
SRM	Mode de balayage par suivi d'une réaction
SVOC	Composé organique semi-volatile
TD-API-AMS	Spectromètre de masse aérosol à ionisation à pression atmosphérique et thermodésorption
TEOM	Tapered element oscillating microbalance (analyseur gravimétrique)
TIC	Courant ionique total
TMCS	Triméthylchlorosilane
TOF	Spectromètre de masse à temps de vol
Ucap	Tension du capillaire
UCM	Matière complexe non résolue
USEPA	Agence de protection de l'environnement des USA
UV	Ultraviolet
VOC	Composé organique volatile
WHO	Organisation mondiale de la santé
WMO	Organisation mondiale de météorologie
WSOC	Carbone organique soluble dans l'eau

PARTIE I

FRACTION ORGANIQUE DES AEROSOLS ET CONTEXTE ANALYTIQUE

CHAPITRE 1

MATIERE ORGANIQUE PARTICULAIRE

L'aérosol est un système constitué de matière particulaire en suspension dans la phase gazeuse, et cette matière particulaire peut être liquide ou solide (Rudich 2007). Il est en permanente évolution, et présente une variabilité spatio-temporelle considérable en concentration et en composition. Les particules constituant les aérosols ont un diamètre compris entre quelques nanomètres et une centaine de micromètres. Elles sont constituées d'une fraction inorganique non carbonée, principalement composée de sulfates (SO_4^{2-} , généralement 20 % à 30 % de la masse des particules), d'ammoniums (NH_4^+ , 10 % à 20 % de la masse des particules), de nitrates (NO_3^- , jusqu'à 10 % de la masse des particules) et d'ions terrigènes et métalliques (Heintzenberg 1989, Putaud 2004), et d'une fraction carbonée elle-même divisée en carbone organique (OC) et inorganique (EC). La matière organique décrit l'ensemble des composés constitutifs de l'OC, elle peut compter pour 10 % à 90 % de la masse des particules et est appelée matière organique particulaire (POM).

Un nombre croissant d'études porte sur la fraction organique des aérosols (appelés aussi aérosols organiques), en raison des difficultés à évaluer les sources et les incidences directes et indirectes de ces aérosols sur le climat et la santé humaine. Même si leurs impacts sont aujourd'hui reconnus, de fortes incertitudes subsistent et le niveau de compréhension des processus mis en jeu reste faible. D'autre part, si la mise en cause de certaines activités humaines sur ces impacts peut être considérée comme avérée, l'attribution précise des sources d'émission d'un aérosol atmosphérique reste extrêmement problématique. L'évolution rapide des aérosols primaires anthropiques et naturels dans l'atmosphère, et leurs processus de formation encore mal connus en sont grandement responsables. De nature déjà complexe, ces transformations permanentes au sein des aérosols en font une matière très difficile à élucider, où plupart des familles chimiques sont représentées.

Les études réalisées ces dernières décennies ont toutefois grandement enrichi notre connaissance de l'aérosol, illustrant par la même occasion la grande complexité de cette matrice et révélant les différents obstacles encore à franchir. Aussi, les travaux réalisés au cours de cette thèse s'appuient naturellement sur les connaissances acquises lors de ces recherches, brièvement exposées ici afin d'introduire le cadre de cette étude.

1. Incidence des aérosols sur le climat et la santé

1.1. Forçage radiatif

Le forçage radiatif des aérosols représente leur influence sur le bilan radiatif terrestre et donc sur le réchauffement climatique. Il peut être divisé en deux catégories distinctes, selon que l'impact est direct ou indirect.

Le forçage radiatif direct des aérosols est lié à leur capacité de réflexion, d'absorption et de diffusion des rayonnements solaires incidents (Kaufmann 2002). Cet impact est globalement négatif (Albrecht 1989, Lelieveld 2002, Ackermann 1989 & 2004, Penner 2006, IPCC 2007, Kaufman 2005), il est estimé entre $-0,1$ et $-0,9 \text{ W.m}^{-2}$ (IPCC 2007). Globalement, les aérosols contribuent donc à un refroidissement de l'atmosphère terrestre. Cependant, les capacités de réflexion, d'absorption et de diffusion des rayons solaires dépendent elles-mêmes de la taille, de la composition chimique, de l'état physique et de la forme des particules. De grandes incertitudes demeurent sur ces paramètres, en particulier sur la composition chimique des aérosols et son rôle dans les interactions entre aérosols et radiations solaires.

Les aérosols ont également un impact indirect sur le forçage radiatif. Cet impact indirect est lié à l'influence des aérosols sur la couverture nuageuse. Les particules d'aérosol agissent en noyaux de condensation pour la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère (cloud condensation nuclei, CCN) et sont indispensables à la formation de nuages. La question des interactions entre aérosols, nuages et rayonnement dans la recherche climatique a été souvent abordée au travers de l'effet « Twomey » (Twomey 1974). Cet effet décrit l'augmentation du nombre de gouttelettes et la diminution de leur rayon moyen dans un nuage, en réponse à une augmentation du nombre de noyaux de condensation. Ce forçage anthropique, ou plutôt cette rétroaction au forçage sur les concentrations d'aérosols, a potentiellement des répercussions importantes sur la diffusion du rayonnement visible au travers d'un nuage, comme l'augmentation de l'albédo, modifiant ainsi le bilan radiatif terrestre (Twomey 1974, Kaufman 2006, Penner 2006). L'évaluation quantitative de cette rétroaction reste, parmi les différents forçages anthropiques connus, l'une des plus incertaines. Elle est estimée, dans le rapport 2007 de l'IPCC (IPCC 2007) entre $-0,3$ et $-1,8 \text{ W m}^{-2}$. La perturbation du système aérosol - nuage va au-delà de la simple description de l'augmentation du nombre de gouttelettes suite à l'augmentation du nombre de particules. Il est nécessaire de tenir compte également des rétroactions positives ou négatives sur les propriétés des nuages quelque soient les échelles spatiales et temporelles considérées. On distingue classiquement les effets suivants :

- semi-direct, l'impact des transferts de chaleur par absorption dans une couche de l'atmosphère contenant des aérosols, susceptibles de modifier le profil vertical de température et éventuellement la formation de nuages.

- indirect du premier type, l'augmentation de l'albédo nuageux induit par une augmentation de la concentration de gouttelettes, elle-même résultant d'une augmentation de la concentration des noyaux de condensation.
- indirect du deuxième type, la diminution de l'efficacité de précipitation qui résulte de l'augmentation de la concentration des gouttelettes et son impact sur le cycle de vie du nuage.

Les facteurs propres à l'aérosol et impliqués dans ces différents phénomènes sont essentiellement la tension de surface des particules, leur taille et leur composition chimique. Cette dernière joue ici un rôle prépondérant, car elle semble directement liée à l'hygroscopicité de l'aérosol. De très fortes incertitudes demeurent quand aux estimations de l'impact radiatif indirect des aérosols, elles sont principalement dues au manque de connaissances sur la composition chimique de la matière organique impliquée.

La perturbation du cycle de l'eau figure parmi les autres conséquences indirectes et notables des aérosols sur le climat et peuvent avoir un effet sur le forçage radiatif (Ramanathan 2001 & 2005). Ces constatations rendent également compte des conséquences en cascade sur l'environnement, probablement beaucoup plus importantes que l'impact direct des aérosols.

Les incertitudes sur l'impact radiatif des aérosols, qu'il soit direct ou indirect, sont beaucoup plus fortes que celles qui concernent les gaz à effet de serre, et elles constituent l'une des sources d'erreur principale sur la prévision des changements climatiques (IPCC 2007). À titre d'exemple, une étude de modélisation à grande échelle spatiale utilisant un modèle de type GATOR-GCMM (Gas, Aerosol, Transport, Radiation, General Circulation, and Mesoscale Meteorological model) arrive aux conclusions que les aérosols anthropiques ont, contrairement à ce qui généralement admis, un impact positif sur le réchauffement climatique et que la réduction de ces émissions serait la meilleure solution afin d'enrayer ce processus (Jacobson 2002). Autrement dit, la grande complexité physico-chimique des aérosols est inversement corrélée à notre connaissance de ce milieu et de ses possibles incidences, même directes, sur l'environnement.

1.2. Impacts sanitaires et écologiques

L'impact de la pollution atmosphérique par les particules sur la santé humaine est largement reconnu depuis plusieurs décennies, et un grand nombre d'études montrent une corrélation et une causalité entre le taux de mortalité et la concentration en particules dans l'atmosphère (Ministry of Health of England 1954, Dockery 1993, Pope 1996, Dab 2001). En Europe, une analyse épidémiologique récente du WHO (organisation mondiale de la santé) a estimé que l'exposition aux particules réduisait l'espérance de vie statistique moyenne d'environ neuf mois dans les pays de l'Union Européenne, équivalent approximativement à 3,6 millions d'années de vie perdues ou à 348 000 décès prématurés chaque année (Figure I-1.1). La toxicité induite par les aérosols ne se concrétise pas uniquement par le



Figure I-1.1. Diminution de l'espérance de vie en Europe imputable à la pollution de l'air par les particules fines ($PM_{2.5}$), situation en 2000. [Source : CAFE 2005]

d'exposition sont de $40 \mu g \cdot m^{-3}$ en valeur moyenne annuelle, ou $50 \mu g \cdot m^{-3}$ en exposition journalière ne devant pas être dépassée plus de 35 jours par an (Directive 1999/30/CE du 22 avril 1999). Pourtant, les particules fines de diamètre inférieur à $2,5 \mu m$ sont aujourd'hui considérées comme la principale catégorie de particules responsable de problèmes sanitaires. La figure I-1.2 montre l'efficacité du dépôt pulmonaire profond (bronchioles et alvéoles) en fonction du diamètre des particules. Les $PM_{2.5}$ pénètrent plus profondément dans l'appareil respiratoire et peuvent atteindre les alvéoles pulmonaires, causant des dommages importants sur les fonctions respiratoires (Dockery 1993). L'augmentation des émissions en $PM_{2.5}$, principalement constituées d'une fraction organique et majoritairement liées aux activités humaines comme les transports, posent un problème grandissant en terme de santé publique. À titre d'exemple, le nombre de décès liés à l'asthme a triplé aux USA entre les années 70 et 90 (USEPA 1997).

D'autre part, la composition chimique des particules doit être prise en compte dans la détermination de la toxicité des particules et de l'étude de leur impact sur la santé (Harrison 2000, Nel 2001). Les $PM_{2.5}$ véhiculent des composés potentiellement toxiques, mais pourtant peu volatils, jusqu'au cœur du système respiratoire où il entrent en contact direct avec le sang (Choinière 1993). Aussi, les principaux composés actuellement pris en compte dans ce contexte sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) et les métaux lourds mais il existe un intérêt grandissant relatif à l'impact des composés oxygénés présents dans les particules sur la santé, en particulier pour les émissions véhiculaires (Nel 2001). Les symptômes liés aux $PM_{2.5}$ notamment sont potentiellement en grande partie attribuables aux composés toxiques transportés par les particules au sein du système respiratoire (Harrison 2000), ces particules fines étant en grande partie constituées de matière organique (Seinfeld 1998, Finalyson-Pitts 2000, Lelieveld 2002). Les aérosols organiques et en particulier les

développement de cancers ou par une mortalité accrue mais aussi par une augmentation des symptômes respiratoires, la réduction des capacités pulmonaires, l'apparition de bronchites chroniques et des maladies cardiovasculaires (Dockery 1993, USEPA 1997, Kunzli 2000, Samet 2000, Brunekreef 2002). En France, les seules particules concernées aujourd'hui par des restrictions législatives sont les particules de taille relativement importante, de diamètre inférieur ou égal à $10 \mu m$ (PM_{10}). Les valeurs limites

aérosols organiques secondaires jouent probablement aussi un rôle notable sur l'apparition de troubles de la santé attribués aux aérosols. Comme dans le cas de l'étude du forçage radiatif, l'étude des liens entre impact sanitaire et composition chimique des aérosols apparaît à nouveau comme un point affecté par de fortes incertitudes. De la même manière, l'étude précise de l'impact des aérosols organiques se heurte à notre mauvaise connaissance de la composition chimique de la matière organique particulaire (POM) de l'atmosphère.

Enfin, il est clair que si les aérosols, en particulier les aérosols organiques, ont un impact important sur la santé humaine, ils ont également des conséquences sur la faune et la flore (Grantz 2003). Une incidence directe des particules atmosphériques sur la végétation a été clairement établie (Burkhardt 2001), et leur rôle en tant que vecteur de substances nocives ou toxiques comme les métaux lourds (Gawel 1996 ds Grantz 2003) ou les contaminants organiques est fortement soupçonné bien que peu étudié (Smith 2000, Grantz 2003).

1.3. Visibilité

Bien que d'un intérêt public moindre, l'impact des aérosols sur la visibilité constitue l'incidence la plus évidente de ces aérosols sur l'environnement. Cet impact est néanmoins essentiellement attribué à des aérosols anthropiques (Horvath 1994). L'étude réalisée par Wu *et al.* (Wu 2005) montre une très bonne corrélation entre visibilité et concentration atmosphérique en particules dans la ville chinoise de Guangzhou, sur une période d'une vingtaine de jours. La visibilité y est habituellement de 15 à 20 km, mais a été ponctuellement réduite à environ 200 m alors que la concentration en particules dans l'atmosphère atteignait plus de $400 \mu\text{g.m}^{-3}$. Même si de tels niveaux de concentrations en particules dans l'atmosphère restent aujourd'hui des événements isolés, le phénomène est observé dans la plupart des grandes villes du globe, confirmant de fait le lien en aérosols anthropiques et diminution de la visibilité.

2. Sources des aérosols organiques primaires

Dans cette section nous nous intéresserons aux sources de la matière carbonée organique présente dans l'aérosol atmosphérique. Cette matière carbonée est classiquement subdivisée en deux fractions.

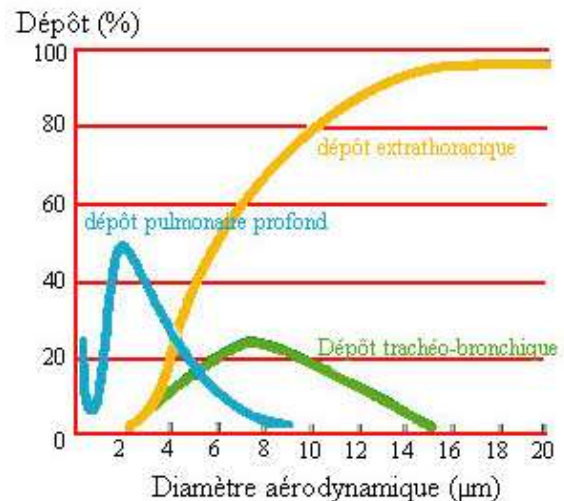


Figure I-1.2. Efficacité des dépôts pulmonaire profond, trachéo-bronchique et extrathoracique en fonction du diamètre des particules. [source : Taytard 2000]

Le carbone élémentaire (EC, elemental carbon), est aussi appelé carbone suie en raison de sa forte absorptivité de la lumière (BC, black carbon), carbone réfractaire en raison de sa résistance aux hautes températures, ou encore « light-absorbing carbon ». Si ces nomenclatures désignent théoriquement la même "famille" d'espèces chimiques, EC et BC sont en fait dépendants de la méthode utilisée pour les mesurer (voir chapitre I-2). L'EC est, théoriquement, constitué d'atomes de carbone non fonctionnalisés et hautement polymérisés. Sa structure s'apparente à du graphite impur.

Le carbone organique (OC) peut être défini comme la masse de carbone contenue dans la fraction de l'aérosol regroupant tous les composés organiques, c'est-à-dire la matière organique (OM), dénommée ici POM (matière organique particulaire). L'OC est un résultat de mesure et est exprimée en masse de carbone par unité de volume d'air (voir chapitre I-2). La mesure d'OC ne renseigne donc pas exactement sur la masse des composés organiques présents en phase particulaires. Pour tenir compte des autres atomes constitutifs des molécules organiques (O, S, N, Halogènes,...) un facteur correctif doit être appliqué à OC. Ce facteur correctif est habituellement compris entre 1,2 et 1,8 (Seinfeld 1998). Les valeurs d'OC ainsi corrigée donne accès à la masse de la POM.

2.1. Sources naturelles

Les sources naturelles d'aérosols organiques primaires (POA) dans l'atmosphère sont très variées. D'une manière globale, les sources naturelles d'OC représenteraient environ 10 % des émissions mondiales en OC (Liousse 2006). Cependant, de récentes études montrent que cette représentation pourrait se révéler plus importante, et constituerait actuellement la 2^{ème} source d'OC devant les émissions liées au trafic routier (Jaenicke 2005, Stier 2006).

- *Déserts secs, mers et océans.* Bien que les déserts secs soient la source principale de particules minérales et les mers et océans une des sources principales de sulfates et de sels (Na^+ , Cl^- , ...) dans l'atmosphère, nettement visibles au dessus des océans aux latitudes 45 Nord et 45 Sud sur la figure I-1.3, ils contribuent peu aux émissions primaires d'OC. Ils sont en revanche largement responsables des plus importantes émissions en masse de particules dans l'atmosphère (Kiehl 1995, Andreae 1997, IPCC 2001, Prospero 2003) et depuis quelques années, les aérosols marins sont également soupçonnés d'être une source notable d'OC secondaire du fait de l'activité microbienne et phytoplanctonique, notamment (O'Dowd 2004, Amato 2007).
- *Couvert végétal.* Il est considéré comme la source principale d'OC primaire d'origine naturelle, par les cires vasculaires et les débris végétaux pouvant composer jusqu'à 50 % de l'aérosol organique en milieu rural (Kiehl 1995, Pio 2001b, Zheng 2002, Jaenicke 2005, Tunved 2006, Oliveira 2007, Sanchez-Ochoa 2007).
- *Combustion naturelle de biomasse.* Comme tout processus de combustion, la combustion naturelle de biomasse est une source d'EC et d'OC. Même si leur importance est relativement faible comparée à la combustion de biomasse liée aux activités humaines, elles pourraient représenter jusqu'à 10 % de la matière organique particulaire (POM)

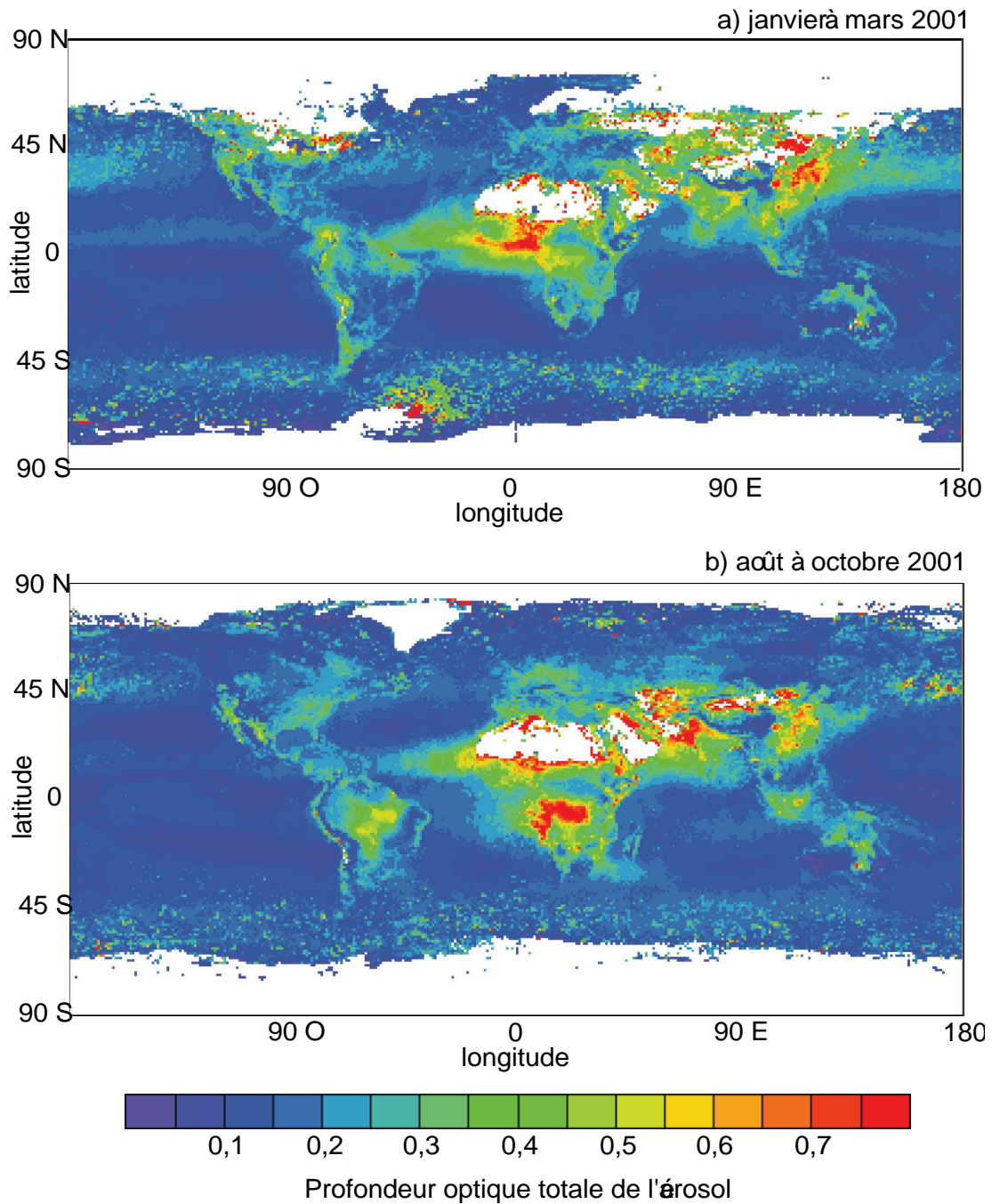


Figure I-1.3. Profondeur optique de l'aérosol, (τ_{aer} à $0.55 \mu\text{m}$, barre de couleur) déterminée par MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer, NASA/EOS). a) moyenne de janvier à mars 2001 et b) de août à octobre 2001. [source : IPCC 2007]

attribuée à la combustion de bois (naturelle + anthropique) mais la distinction entre contributions naturelle et anthropique reste très difficile (Tsyro 2007).

- *Contribution microbienne.* Elle est encore mal connue mais pourrait se révéler significative dans la composition globale des aérosols ou dans leur évolution au cours du temps, même si elle est généralement associée aux particules de diamètre supérieur à $10 \mu\text{m}$ (Pio 2001a & 2001b, Oliveira 2007). Une importante contribution microbienne a en

autre été récemment révélée dans la phase aqueuse des nuages collectée au Puy de Dôme (Amato 2007).

- *Volcans*. Leur influence peut se révéler notable localement, et occasionnellement à plus grande échelle, dans les émissions de particules minérales, d'EC et d'OC (Stier 2006, Fargerli 2007, IPCC 2007).

Parmi ces sources, il est aussi possible de distinguer un très grand nombre de contributions, par exemple les émissions des végétaux et de leurs produits de combustion peuvent être très différentes d'une espèce à l'autre (Pio 2001a & 2001b, Oros 2001a & 2001b, Schauer 2001). Par conséquent, la composition chimique des aérosols organiques naturels primaires est très variable.

2.2. Sources anthropiques

En raison de leur impact, climatique et sanitaire, et par leur forte contribution à la masse en PM_{2,5}, les émissions anthropiques d'aérosols primaires ont fait l'objet d'un très grand nombre d'études.

- *Transports*. Les transports routiers en particulier, mais aussi aériens et maritimes, sont responsables d'une grande part des émissions particulières liées aux activités humaines. Leur contribution aux émissions globales de POM est comprise, selon les estimations, entre de quelques pourcents (Stier 2006) et 30 % (Liousse 1996). Quoiqu'il en soit, les procédés de combustion de carburants fossiles sont en revanche la source principale d'OC dans l'atmosphère urbaine et périurbaine (Hildemann 1991, Rogge 1993a, Zielinska 1996, Liousse 1996, Kiehl 1995, Fraser 1998 & 1999, Schauer 1999b & 2002a, Finlayson-Pitts 2000, Tobias 2001, Jacobson 2002, Bond 2004, Cao 2005, Stier 2006, IPCC 2007, Robinson 2007). Selon un rapport du Fonds Monétaire International (IMF 2005), le nombre de véhicules, aujourd'hui estimé à 600 millions d'unités, est appelé à quintupler d'ici une quarantaine d'années, laissant présager une part croissante des émissions d'OC liées au transport. Le même constat peut également être formulé pour les autres types de transports, aériens notamment. De part la taille des particules émises (majoritairement < 2,5 µm) et la localisation de cette source au sein des zones habitées, ces émissions sont les principales responsables de l'atteinte à la santé publique par les aérosols. Les transports sont aussi le principal responsable des émissions d'EC par les processus de combustion des carburants fossiles. De façon indirecte, les transports sont également responsable de la remise ou mise en suspension de différents matériaux débris (débris végétaux, de pneus, des plaquettes de freins) (Hildemann 1991, Kiehl 1995, Liousse 1996, Bond 2004, Stier 2006, IPCC 2007, Kim 2007, Lough 2007a).
- *Combustion de biomasse*. Elle est majoritairement liée aux activités humaines, et les feux de forêt d'origine anthropique sont la 1^{ère} source d'OC dans l'atmosphère mondiale représentant au moins 50 % des aérosols organiques primaires (POA), principalement concentrés dans les régions équatoriales comme le montre la figure I-1.3 (Liousse 1996, Kanakidou 2005, Stier 2006, IPCC 2007). Le chauffage individuel et les combustions

engendrées par l'alimentation sont également des sources très importantes d'EC et d'OC (Hildemann 1991, Liousse 1996, Bond 2004, Lough 2005, Cao 2005, Stier 2006, CITEPA 2007, IPCC 2007, He 2004) qui ne peuvent être négligées devant les contributions liées aux transports. Les études à l'émission confirment ces fortes contributions observées dans l'air ambiant. Il a ainsi été établi que les facteurs d'émission de carbone organique (OC) issu des feux de bois sont compris entre 3 000 et 14 000 mg par kg de bois brûlé. Cet écart important entre les valeurs minimales et maximales s'explique par les différents types de bois utilisés et les conditions de combustion, notamment les conditions d'humidité (Oros 2001a, Oros 2001b, Schauer 2001). À titre comparatif, ces facteurs d'émission ne sont que de 37 mg.kg⁻¹ d'essence pour un véhicule léger catalysé (Rogge 1993a, Schauer 1999b & 2002a). Ainsi, la combustion de 1 kg de bois de chauffage (bois dur) dans une cheminée conventionnelle, émet autant de POM qu'un véhicule moderne parcourant 1 000 km. Seule la combustion du charbon avec 11 540 mg.kg⁻¹ (Oros 2000) et la cuisson des aliments avec 10 640 mg.kg⁻¹ pour des grillades de viande et 17 200 mg.kg⁻¹ pour des fritures de légumes (Schauer 1999a & 2002b) peuvent atteindre les niveaux d'émission des feux de bois. Un autre exemple de l'importance de cette source de particules dans l'atmosphère est la récente interdiction progressive des feux de cheminée dans l'État de Californie (USA) afin d'améliorer la qualité de l'air dans les grands centres urbains (Le Monde, édition du 27 avril 2008). L'exploitation agricole implique aussi la combustion de biomasse de façon intensive, et représente une contribution importante aux émissions mondiales d'EC et d'OC.

- *Industries.* Les industries sont responsables d'émissions de particules de toutes sortes. Elle entrent dans les émissions primaires d'OC et d'EC par les différents procédés liés à la combustion de carburants fossiles notamment, mais aussi par incinération de déchets. Elles sont également responsables d'émissions primaires de particules minérales et de métaux, notamment dans la sidérurgie et l'exploitation minière. Aussi, les émissions de POA industriels sont très variables selon le secteur d'activité concerné (Hildemann 1991, CITEPA 2001 & 2007, Kim 2007, Lough 2007a).

Les POA anthropiques sont responsables d'une très forte majorité des émissions primaires d'aérosols organiques. En considérant que la plupart des activités humaines sont en constante expansion au niveau global et particulièrement dans les pays émergents, l'importance de ces POA risque de s'accroître significativement dans les prochaines années. Comme les émissions primaires naturelles, les émissions primaires anthropiques présentent des différences considérables. Ainsi, dans le cas du transport routier, le type carburant, de moteur ou l'âge du véhicule provoquent des différences importantes dans la composition chimique de la POM primaire émise (Rogge 1993a, Schauer 2002a, Putaud 2004, CITEPA 2007, Lough 2007b).

3. Aérosols organiques secondaires et vieillissement

Les aérosols organiques secondaires (SOA) sont classiquement définis comme la fraction organique de l'aérosol résultant de transferts gaz / particule de produits d'oxydation, à faible

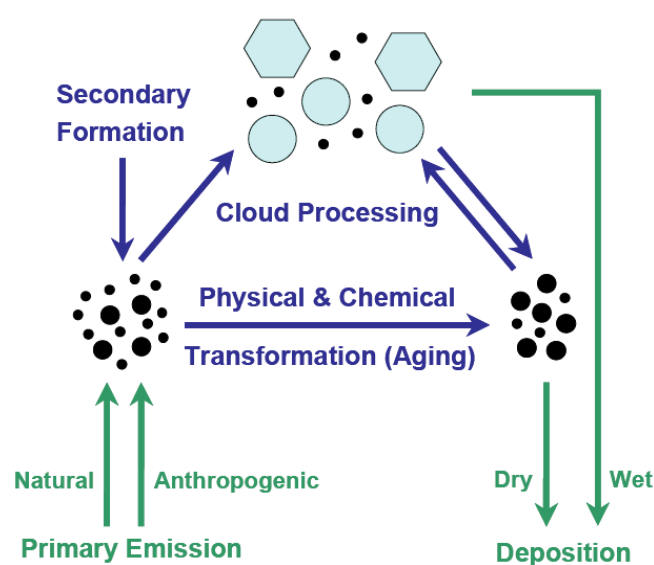


Figure I-1.4. Cycle de vie atmosphérique des aérosols organiques. [source : Pöschl 2005]

pression de vapeur, des composés organiques volatils (VOC). Il est cependant parfois délicat de dissocier analytiquement cette fraction formée *in situ* de la fraction de l'aérosol primaire qui s'est transformée, après son émission. Ces transformations, regroupées sous le terme de vieillissement, sont essentiellement des réactions homogènes en phase particulaire ou hétérogène entre la POM et la phase gazeuse (oxydants gazeux ou VOC). La réactivité en phase aqueuse peut être considérée comme un vieillissement de l'aérosol, mais ces particularités en font généralement une catégorie à part dans le cycle de vie atmosphérique de l'aérosol (figure I-

1.4).

3.1. Réactivité des VOC

Les SOA ont été intensivement étudiés depuis plusieurs décennies et sont issus de l'oxydation des VOC dans l'atmosphère produisant des composés oxygénés à faible tension de vapeur qui partitionnent entre les phases gazeuse et particulaire. Des exemples de VOC majeurs émis par des sources naturelles et anthropiques sont présentés sur la figure I-1.5. À l'échelle globale, les sources de VOC sont principalement naturelles, les sources anthropiques ne constituant que 10 % des VOC émis. En revanche, l'efficacité de ces composés à former des aérosols est beaucoup plus difficile à évaluer. La masse de SOA formée, à l'échelle globale, est estimée entre 11 % et plus de 50 % des émissions primaires d'OC (Chung 2002, Derwent 2003), et peut atteindre jusqu'à 50 % de l'aérosol organique total (Kanakidou 2005), selon les estimations. Cependant, un grand nombre de composés précurseurs anthropiques ou naturels de SOA potentiellement significatifs restent à étudier, comme les sesquiterpènes ou les alcènes linéaires ou branchés (Na 2006). Les processus impliqués dans la formation des SOA sont, la réactivité chimique des VOC et, les processus physiques de transfert de matière de la phase gazeuse vers la phase particulaire. Ces différents processus sont étudiés en détail par un grand nombre d'équipes scientifiques (Seinfeld 1998 & 2003, Atkinson 2000a & 2003, Finlayson-Pitts 2000, Kanakidou 2005), aussi une simple vue d'ensemble des processus mis en jeu sera exposée ici.

La photooxydation et l'oxydation directe par les oxydants gazeux présents dans l'atmosphère, comme les oxydes d'azote (NO_x) et l'ozone (O_3), sont à l'origine de la plupart

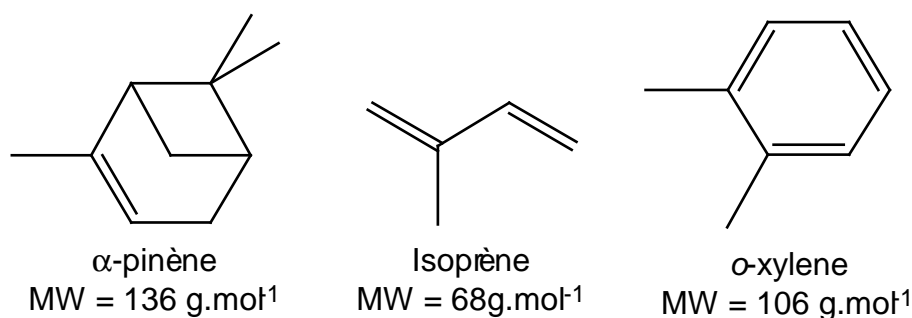


Figure I-1.5. Exemples de VOC très étudiés : l' α -pinène et l'isoprène, VOC d'origine biogénique majeurs et l'*o*-xylene, un des principaux VOC d'origine anthropique.

des transformations des VOC. Ces processus sont intimement liés et interdépendants de telle sorte qu'ils forment un ensemble de cycles complexes (VOC, radicaux OH, NO_x, O₃).

Photooxydation. Les processus de photooxydation regroupent la photolyse directe des VOC, et l'oxydation des VOC initiée par des radicaux hautement réactifs formés eux même par photolyse, principalement le radical OH. Les radicaux OH sont principalement formés par photolyse de l'ozone en présence de vapeur d'eau, mais également par photolyse de l'acide nitreux (HONO), de formaldéhyde et d'autres carbonyles en présence de NO. Ces radicaux tiennent une place prépondérante dans la chimie atmosphérique (Atkinson 2000a & 2003, Finlayson-Pitts 2000). Les radicaux OH réagissent avec toutes les familles chimiques, pour former des composés oxygénés beaucoup moins volatils (Finlayson-Pitts 2000, Aschmann 1997 & 2001 & 2004, Atkinson 2000a, Atkinson 2003). Les VOC radicalaires (R[•]), formés par addition d'un radical OH sur un VOC (type R-H) suivi d'une déshydratation ou par photolyse directe d'un VOC, constituent dans la grande majorité des cas les premiers intermédiaires réactionnels d'oxydation des VOC. Ils réagissent en outre rapidement avec l'oxygène de l'air pour former des radicaux RO₂[•], qui eux même réagissent avec NO pour former NO₂. Le radical RO₂[•] est alors transformé en radical RO[•]. Enfin, les radicaux nitrates (NO₃[•]), principalement formés par réaction entre O₃ et NO₂ et par la dégradation de HNO₃ par OH, réagissent avec toutes sortes de composés organiques pour former également des radicaux RO₂[•] (Atkinson 2000a) et participent significativement à la formation des organonitrates (Aschmann 1997 & 2001 & 2004, Finlayson-Pitts 2000, Arey 2001, Atkinson 2000a, Docherty 2006).

Oxydes d'azote. Les oxydes d'azotes (NO_x) comprennent l'oxyde et de dioxyde d'azote (NO et NO₂). Le NO est principalement émis directement dans l'atmosphère par les processus de combustion alors que la majeure partie du NO₂ atmosphérique provient de l'oxydation de NO par O₃. Même si les réactions directes entre NO_x et VOC ou composés particuliers tiennent une place importante dans la formation de SOA (Azambre 2006), la réactivité des NO_x s'exprime principalement dans les cycles de photooxydation par réaction avec les radicaux RO₂[•] pour former des composés de type organonitrates ou, comme nous l'avons vu précédemment, des radicaux RO[•] (Aschmann 1997 & 2001 & 2004, Finlayson-Pitts 2000,

Arey 2001, Atkinson 2000a). L'action directe des NO_x sur les VOC ou les composés organiques en phase particulaire, se manifeste particulièrement sur les cycles aromatiques, pour former des composés nitro (R-NO_2) et des composés oxygénés radicalaires (Finlayson-Pitts 2000, Jang 2001a, Azambre 2006). Ils interviennent aussi dans la formation des organonitrates et de divers composés oxygénés par réaction avec les composés carbonylés et l'oxygène de l'air (Aschmann 1997 & 2001 & 2004, Finlayson-Pitts 2000, Atkinson 2000a & 2000b, Jang 2001a, Azambre 2006).

Ozone. Dans la troposphère, l' O_3 est formé par réaction entre le dioxygène et un atome d'oxygène dans son état fondamental ($\text{O}, ^4\text{p}$) libéré par la photolyse de NO_2 . La formation nette d'ozone n'est effective qu'en présence de VOC, lorsque NO est converti en NO_2 par les radicaux RO_2^\cdot et non par réaction avec l' O_3 . (Sagebiel 1996, Atkinson 2000a). Comme les NO_x , l'ozone est une molécule essentielle des cycles de photooxydation des VOC. Une fraction de l'ozone troposphérique est également liée au transfert de l'ozone stratosphérique vers la troposphère. L'ozone réagit directement avec les VOC insaturés comme les alcènes. L'ozonolyse d'un alcène débute par l'addition d'une molécule d' O_3 sur la double liaison pour former un ozonide, qui se décomposera rapidement en un biradical de Criegee, lui-même instable. La décomposition de ce biradical conduit, là encore, à la formation de radicaux RO_2^\cdot . Ainsi, les principaux produits de réactions sont des composés oxygénés tels que les acides carboxyliques, les carbonyles, les hydroxyles, les esters, et des combinaisons polyfonctionnelles de ces fonctions chimiques (Hatakeyama 1987, Kawamura 1996, Yao 1998, Finlayson-Pitts 2000, Tobias 2001, Atkinson 2003, Rudich 2003 & 2007, Gao 2004). L'oxydation par l' O_3 , comme celle par le radical NO_3^\cdot , est déterminante lorsque les concentrations de OH sont faibles, c'est-à-dire principalement la nuit.

L'ensemble de ces processus d'oxydation des VOC aboutit à la formation de composés oxygénés et nitrés, souvent polyfonctionnels, dont la plupart ont des pressions de vapeurs plus faibles que les VOC originels. Ces produits d'oxydations vont alors pouvoir être transférés de la phase gazeuse vers la phase particulaire.

3.2. Formation des aérosols organiques secondaires

Le transfert de ces produits de réaction de la phase gazeuse vers la phase particulaire sont généralement décrits suivant deux processus distincts, la nucléation et la condensation, schématisés sur la figure I-1.6 (Seinfeld 1998, Delmas 2005). La nucléation constitue la première étape de la formation des particules, et décrit la formation d'un noyau particulaire à partir de quelques composés de la phase gazeuse mais peu volatils, et souvent ioniques. La nucléation des composés fait intervenir différentes grandeurs et lois thermodynamiques comme la tension de surface, la dimension des particules, et le rapport de saturation avec la phase gazeuse. Les particules formées sont de très petites taille, de l'ordre de quelques nanomètres, et ont une durée de vie relativement courte, de l'ordre de quelques minutes (Delmas 2005). Aussi, elles sont rapidement soumises aux processus de condensation et de coagulation des particules.

Le processus de condensation représente le transfert de molécules de la phase gazeuse, vers la phase particulaire préexistante. C'est un phénomène qui dépend essentiellement du diamètre des particules, du coefficient de diffusion du composé gazeux et de sa pression partielle à la surface des particules. Ce processus induit une augmentation de la taille et de la masse des particules, mais le nombre de particules n'est pas modifié.

3.3. Vieillessement des aérosols

Les VOC évoluent en permanence dans des cycles d'adsorption / revolatilisation à la surface des particules. Lors de leur adsorption, même lorsqu'elle n'est que temporaire, ces composés peuvent réagir avec la matière organique particulaire primaire, faisant ainsi évoluer l'aérosol. D'autre part, les oxydants présents dans l'atmosphère réagissent de façon constante avec les aérosols et en altèrent la composition, et un grand nombre de réactions peuvent également avoir lieu entre composés particuliers (Seinfeld 2003, Seinfeld 1998, Finlayson-Pitts 2000, Rudich 2003 & 2007, Kanakidou 2005, Fuzzi 2006, Robinson 2007).

De récentes études ont ainsi démontré l'existence de réactions chimiques en phase particulaire dont les principales connues à ce jour sont présentées sur la figure I-1.7, et en phase hétérogène entre composés particuliers et VOC (Rudich 2007). Lorsque la phase particulaire est impliquée, les réactions connues sont généralement catalysées par les acides sulfurique et nitrique issus de l'oxydation du SO_2 et des NO_x (Jang 2001a & 2002, Rudich 2003 & 2007, Robinson 2007, Surratt 2007). À titre d'exemple, les mécanismes mis en jeu dans le cas des composés carbonylés sont la polymérisation (Kalberer 2004), l'aldolisation, l'hydratation et la formation d'acétals (figure I-1.7 et Barsanti 2004 & 2005, Jang 2001a & 2002, Casale 2007, Surratt 2007). La formation d'esters et d'amides a également été observée lors de la formation de particules à partir d'acides carboxyliques semi-volatils (Barsanti 2006).

Ces mécanismes réactionnels en phase particulaire sont extrêmement complexes et ont été mis en évidence depuis moins de 10 ans. Mis à part les réactions en milieu acide, un très grand nombre de mécanismes peuvent être imaginés et certains ont déjà été reportés, comme l'estérification ou la formation de polymères par accréation (Barsanti 2005 & 2006).

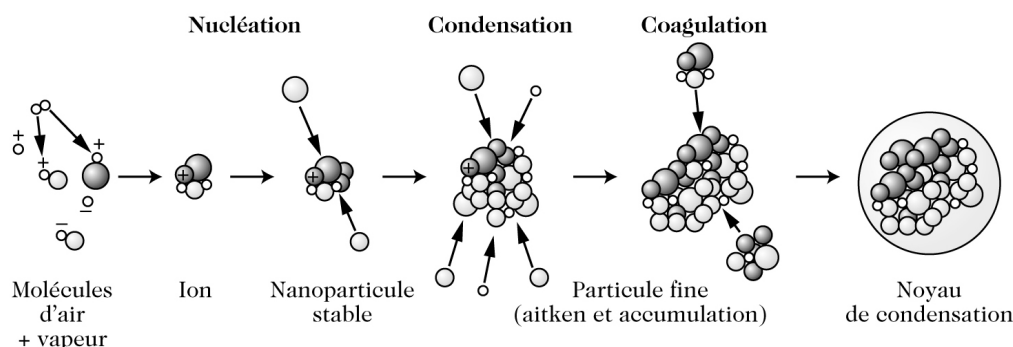


Figure I-1.6. Cycle de vie de l'aérosol. [source : Delmas 2005]

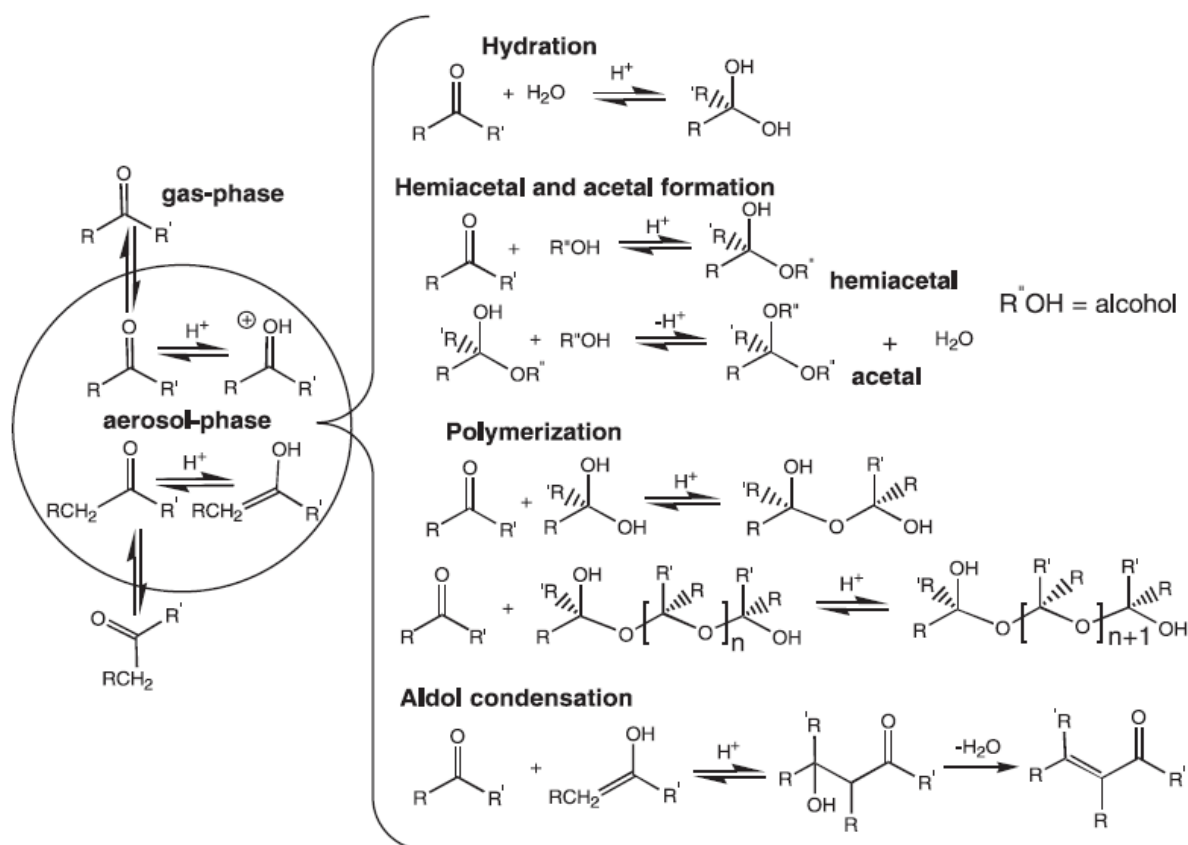


Figure I-1.7. Principaux mécanismes réactionnels par catalyse acide identifiés en phase hétérogène (à gauche) et strictement particulaire (à droite). [source : Jang 2002]

3.4. Conclusion

Les conséquences de la formation et du vieillissement des aérosols sur la complexité de la phase particulaire est fondamentale, notamment du fait de la fonctionnalisation importante de l'aérosol par ces processus. D'autres processus faisant évoluer la composition de l'aérosol existent, notamment les réactions en phase aqueuse dans les gouttelettes formant les nuages. La chimie de l'aérosol en phase aqueuse est particulièrement complexe, et est étudiée depuis quelques années seulement. Elle implique les trois états physiques de la matière, et prend place dans des gouttelettes de petite taille dont la chimie et la physique compliquent les interprétations, par l'intégration de phénomènes de tension de surface dont l'influence est sans doute loin d'être insignifiante par exemple.

Aussi, de récentes études ont montré que la part des SOA dans l'aérosol total est probablement significativement sous-estimée du fait qu'une fraction importante des composés particuliers émis par les sources de combustion, véhiculaires par exemple, seraient en réalité des composés organiques semi-volatils passant en phase gazeuse par dilution dans l'atmosphère. Ces composés seraient alors retransférés très rapidement en phase particulaire par formation de SOA (Robinson 2007). Quoiqu'il en soit, un lien évident existe entre composition organique et réactivité chimique. Aussi, la complexité des mécanismes

chimiques mis en jeu et la multitude de sources d'émissions engendrent une immense complexité de la composition de la matière organique particulaire.

4. Composition chimique de la matière organique particulaire

La composition chimique de la POM a fait l'objet d'un grand nombre d'études depuis plusieurs décennies, permettant d'identifier des milliers de composés organiques. Aussi, vu le nombre très important d'études portant sur le sujet, la liste des composés reportés ne vise pas à être un recensement exhaustif. Le tableau I-1.1-a présente à titre d'exemples les niveaux de concentrations rencontrés par diverses équipes en $\text{ng} \cdot \mu\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ dans l'atmosphère et le tableau I-1.1-b dans les émissions des principales sources d'aérosol organique.

4.1. Composés non fonctionnalisés

Les composés non fonctionnalisés peuvent être divisés en trois groupes distincts présentant des structures, des réactivités atmosphériques ou des impacts sanitaires et environnementaux très différents. Il s'agit des alcanes, des alcènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH). Ils sont issus des émissions primaires (Seinfeld 2003), et les plus légers d'entre eux sont fréquemment étudiés en tant que précurseurs de SOA (Atkinson 2003).

- *Alcanes*. Ils peuvent également être divisés en plusieurs sous classes chimiques, et ont des contributions très variables dans la POM, de quelques pourcents jusqu'à 60 % en masse des composés quantifiés (Rogge 1993a, Schauer 1999a & 1999b & 2001 & 2002a & 2002b, Rushdi 2006, Oliveira 2007), représentant généralement entre 0,01 et 0,1 % de la masse d'OC dans l'atmosphère ambiante (tableau I-1.1-a).

Les alcanes linéaires (n-alcanes) sont présent en phase particulaire pour des longueurs de chaîne carbonée allant de 13 atomes de carbone (C_{13}) à 42 atomes de carbone (C_{42}) au moins (Rogge 1993a, Stephanou 1993, Gogou 1998, Seinfeld 1998, Schauer 1999a & 1999b & 2001 & 2002a, Finalayson-Pitts 2000, Pio 2001a & 2001b, Shimmo 2004). Ils sont directement émis par les sources naturelles comme les cires végétales et sont très abondants dans les émissions de combustion de biomasse (Pio 2001a & 2001b), de pétrole brut (Yassaa 2005) et de carburants essence et diesel (Rogge 1993a, Seinfeld 1998, Fraser 1998 & 1999, Schauer 1999b, Schauer 2002a, McDonald 2004). Ils sont également significativement présents dans les émissions liées à la cuisson des aliments (fritures et viandes) (Schauer 1999a & 2002b, He 2004).

Un outil diagnostique couramment utilisé pour appréhender l'influence relative des sources naturelles et anthropiques est le CPI (Carbon Preference Index). Le CPI se définit, pour les n-alcanes, comme le rapport entre la somme des concentrations des composés à chaîne carbonée impaire et la somme des concentrations des composés à chaîne carbonée paire. Les cires végétales montrent, en effet, une prédominance marquée pour les alcanes impairs vis-à-vis des alcanes pairs. Le CPI associé est typiquement de l'ordre de 6 à 8 (De Almeida Azevedo, 1999, Standley 1987, Rogge 1993b). Comparativement, les alcanes issus des combustions incomplètes des dérivés du pétrole

Tableau I-1.1-a. Contribution des principales familles chimiques à la composition de la matière organique particulaire atmosphérique de différentes origines. Afin de s'affranchir de la concentration en particules dans les aérosols considérés, les résultats sont exprimés en $\text{ng} \cdot \mu\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$. * Moyennes été / hiver. PAH = hydrocarbures aromatiques polycycliques, PAK = cétones aromatiques polycycliques, et PAQ = quinones aromatiques polycycliques.

	Zheng 2002 <i>Urban</i> (continental, Atlanta)	Li 2005 <i>Urban</i> (côtier, Hong-Kong)	Feng 2006 <i>Urban</i> * (côtier, Shanghai)	Feng 2006 <i>Suburban</i> * (côtier, prox. Shanghai)	Pio 2001a <i>Rural</i> (min-max) (forêt, Grèce)	Oliveira 2007 <i>Rural</i> * (plaine-forêt, Hongrie)	Oliveira 2007 <i>Moyenne montagne</i> * (Puy de Dôme)	Oliveira 2007 <i>Haute montagne</i> * (Alpes autrichiennes)	Oliveira 2007 <i>Marin</i> * (Açores)
Alcanes	5,0		5,8 / 9,5	5,8 / 8,1	69,8 - 697,2	5,4 / 4,2	2,9 / 2,5	2,2 / 5,7	2,5 / 1,8
PAH	1,0		1,8 / 3,3	1,8 / 3,5	0 - 3,7	0,4 / 3,8	0,1 / 0,36	0,4 / 0,4	0,4 / 0,5
Acides	35,5	35,2	32,1 / 24, 7	26,7 / 26,6	24,8 - 770,2	12,1 / 16,8	2,7 / 4,6	3,7 / 10,4	13,3 / 3,6
n-alcanoïques	7,9	8,4	32,1 / 24, 7	26,7 / 26,6		11,7 / 15,0	2,5 / 4,0	3,6 / 9,7	13,2 / 3,4
polyacides	10,0	16,7							
diterpénoïques	17,6					0,4 / 1,8	0,2 / 0,6	0,1 / 0,7	0,1 / 0,2
Carbonyles	0,3	0,8			7,8 - 125,2	3,9 / 1,7	2,2 / 0,9	0,7 / 2,4	2,7 / 2,1
n-alcanals	0,2	0,8				3,4 / 1,4	2,1 / 0,8	0,5 / 2,1	2,3 / 1,8
dont nonanal	0,2	0,03							
n-alcanones						0,5 / 0,3	0,1 / 0,1	0,2 / 0,3	0,4 / 0,3
PAK et PAQ	0,1								
Alcools			2,2 / 3,8	2,1 / 6,9	6,2 - 35,8	3,9 / 4,6	8,3 / 2,8	5,9 / 3,2	7,6 / 8,1
n-alcanols			2,2 / 3,8	2,1 / 6,9	6,2 - 35,8	3,8 / 4,4	8,0 / 2,6	5,7 / 3,0	7,5 / 7,9
Stérols						0,1 / 0,2	0,3 / 0,2	0,2 / 0,2	0,1 / 0,2
dont cholestérol						0,01 / 0,01	0,04 / 0,03	0,03 / 0,10	0,06 / 0,06
OC ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	5	14	3,9 / 15,8	4,9 / 16,5	4 - 7	6,8 / 10,3	3,35 / 1,11	1,94 / 0,67	0,53 / 0,38
EC ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)			1,8 / 4,0	2,0 / 3,6		0,97 / 2,20	0,36 / 0,25	0,32 / 0,77	0,07 / 0,06

Tableau I-1.1-b. Contribution des principales familles chimiques à la composition de la matière organique particulaire issue de différentes sources d'émission d'aérosols. Afin de s'affranchir de la concentration en particules dans les aérosols considérés, les résultats sont exprimés en $\text{ng} \cdot \mu\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$. * feux de cheminée. # min – max, feux ouverts. PAH = hydrocarbures aromatiques polycycliques, PAK = cétones aromatiques polycycliques, et PAQ = quinones aromatiques polycycliques.

	Fraser 1998 <i>Transport routier</i> (tunnel, Los Angeles)	Schauer 1999b <i>Moteur diesel</i> (camionnettes)	Schauer 2002a <i>Moteur essence</i> (catalysé / non-catal.)	Schauer 1999a <i>Cuisine</i> (grillades viandes)	He 2004 <i>Cuisine</i> (Hunan / Canton)	Schauer 2001* <i>Combustion de bois</i> (pin / chêne / eucal.)	Oros 2001a# <i>Combustion de bois</i> (13 conifères)	Oros 2001b# <i>Combustion de bois</i> (5 feuillus)
n-alcanes	4,0	11,3	3,4 / 5,5	1,5	0,5 / 0,5	0,1 / 0,3 / 0,8	0,1 – 26,7	2,3 – 22,3
PAH	1,0	25,6	0,5 / 6,8	0,6	0 / 0,1	7,1 / 3,8 / 2,0	0,3 – 29,2	0,3 – 3,3
Acides	5,0	20,4	9,4 / 0,9	93,1	109,8 / 59,7	85,9 / 27,8 / 22,9	8,8 – 181,9	11,2 – 178,6
n-alcanoïques	1,6	11,1	1,4 / 0,4	50,6	103,6 / 51,2	12,9 / 17,6 / 13,3	2,3 - 62,4	3,7 – 177,1
polyacides	4,4	8,6	7,8 / 0,4	0,9	6,2 / 8,5	14,7 / 7,8 / 9,5		
diterpénoïques	0,02					58,3 / 2,4 / 0,1	1,1 – 147,6	nd – 7,52
Carbonyles	0,3	0,3		14,2	1,0 / 0,8	1,4 / 0,5 / 0,5	nd – 2,0	0,2 – 12,5
n-alcanals				8,2				
dont nonanal				5,1	1,0 / 0,8			
n-alcanones				4,2			nd – 2,0	0,2 – 12,5
PAK et PAQ	0,3	0,3				1,4 / 0,5 / 0,5		
Alcools				0,6	1,7 / 1,6		0,3 – 5,4	0,2 – 0,9
n-alcanols							0,2 – 4,7	nd – 0,8
Stérols				0,6	1,7 / 1,6		0 – 0,7	0,1 – 0,5
dont cholestérol				0,6	0,4 / 0,2			
Sucres					0 / 0,1	335,5 / 260,3 / 545,1	0,6 – 11,1	0,2 – 8,2
dont lévoglucosan					0 / 0,1	259,3 / 235,3 / 524,3	0,2 – 7,3	0 – 5,5
Phénols substitués						122,1 / 221,9 / 151,4	2,1 – 42,6	1,2 – 6,1

ne présentent aucune parité particulière et leur CPI est inférieur ou égal à 1 (Standley 1987, Abas 1996, De Almeida Azevedo 1999, Simoneit 1984). Pour les combustions de bois et de résidus de végétaux la signature est moins bien tranchée. Standley et Simoneit (Standley 1987) ont mis en évidence des CPI compris entre 1,2 et 4,6 dépendant des conditions de combustions (couvant, ou avec flamme). Aussi, ce type d'index peut être calculé pour toutes les familles chimiques de composés linéaires, notamment les alcènes, les acides carboxyliques, les alcools et les carbonyles linéaires.

Des alcanes branchés ont également été détectés dans la POM (Gogou 1998, Seinfeld 1998, Schauer 1999b, Pio 2001b, Yassaa 2005, Fine 2007), et avaient des longueurs de chaîne C_{14} à C_{20} dans les émissions de véhicules diesel (Schauer 1999b). Les cycloalcanes et les alkylcycloalcanes sont très présents dans la POM, et représentent jusqu'à 16 % des composés identifiés (Schauer 1999b & 2002a, Fine 2007), et sont généralement attribués aux émissions liées aux transports (Fraser 1998, Schauer 1999b, Pio 2001b, Zheng 2002, McDonald 2004). Quoiqu'il en soit, ces composés sont supposés constituer la majeure partie des molécules non identifiées dans la POM (Rogge 1993a, Schauer 1999a & 1999b & 2001 & 2002a & 2002b, Finlayson-Pitts 2001, Pio 2001b, Yassaa 2005).

Les hopanes et les stérans, des alcanes complexes constitués de 3 ou 4 cycles carbonés substitués par des chaînes alkyl, sont aussi présents dans la POM. Ils sont issus des huiles de moteur imbrûlées et sont caractéristiques des sources liées aux transports. Même s'ils ne comptent généralement que pour quelques centièmes de pourcents de la masse d'OC dans la POM, ils ont pris une place essentielle par leur utilisation comme traceurs des sources de combustion de carburants fossiles (Rogge 1993a, Seinfeld 1998, Fraser 1999, Schauer 1999b, Zheng 2002, McDonald 2004, Yassaa 2005, Rushdi 2006).

- *Alcènes*. Les alcènes linéaires (n-alcènes) sont aussi présents dans la POM issue des processus de combustion avec des chaînes carbonées C_{14} à C_{37} (Simoneit 2002). Ils sont à priori beaucoup moins représentés que les n-alcanes dans la POM (Fraser 1999, Schauer 1999a & b & 2001). Ils ont fait l'objet d'un nombre de recherches beaucoup plus restreint mais ont toutefois pu représenter 10 à 20 % des composés organiques détectés dans la POM lors d'une étude sur les émissions issues de la combustion de bougies de cire (Fine 1999). Des terpènes, alkyl-benzènes, ou grand isoprénoides dont les coefficients de partition entre phase gazeuse et particulaire leur permettent d'être présents en phase condensée peuvent aussi être rencontrés dans la POM (Simoneit 2002), comme le squalène, un isoprénolide en C_{30} (Schauer 1999a).
- *Hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH)*. Les PAH sont par définition constitués d'au moins deux cycles aromatiques accolés. Les plus couramment analysés vont du naphthalène (2 cycles) jusqu'au coronène (7 cycles) (Rogge 1993a, Schauer 2002a, Marchand 2003 & 2004, Shimmo 2004, Yassaa 2005). Néanmoins, des PAH de plusieurs dizaines de cycles ont été mesurés dans la POM issue de la combustion de

carburant constitué d'éthylène et de naphthalène (Lafleur 1996). Et même si l'on se contente d'un maximum de 7 cycles, les PAH forment une famille de plus d'une vingtaine de composés selon la position des cycles les uns par rapport aux autres. Ces composés ont bénéficié d'une attention particulière depuis des dizaines d'années, car beaucoup d'entre eux sont connus comme étant particulièrement toxiques (IARC 1989). Aussi, étant principalement liées aux processus de combustion de biomasse et de carburants fossiles, ils n'ont pratiquement aucune origine naturelle (Dachs 1996, Besombes 2001, Pio 2001a). Comme pour les alcanes, leur contribution à la masse totale d'OC particulaire est très variable, allant de moins de 0,001 % à 0,05 % dans l'aérosol atmosphérique, et jusqu'à 0,25 % de l'OC dans les émissions des véhicules diesel (Tableau I-1.1 et Rogge 1993a, Seinfeld 1998, Schauer 2001 & 2002b, Finlayson-Pitts 2000, Simoneit 2002, McDonald 2004, Shimmo 2004, Yassaa 2005). Marchand *et al.* montrent que leur concentration varie même très sensiblement selon les conditions météorologiques comme la température (Marchand 2003 & 2004). Des PAH substitués par des chaînes alkyl comme le rétène (7-isopropyl-1-méthyl-phenanthrene) ont également pu être détectés (Rogge 1993a, Seinfeld 1998, Schauer 2002, Shimmo 2004, Yassaa 2007), augmentant considérablement le nombre de PAH potentiellement présents dans la POM.

4.2. Oxygénés

Il existe parmi les composés oxygénés un grand nombre de familles chimiques, mais les fonctions carboxyliques, hydroxyles (ou alcools), carbonyles, esters et éthers sont de loin les plus représentées et les plus étudiées. Aussi, un grand nombre de composés dits multifonctionnels comportent plusieurs de ces fonctions.

- *Alcools (R-OH)*. Les composés portant cette fonction chimique peuvent représenter quelques pourcents, une vingtaine de pourcents (Seinfeld 2008, Pio 2001b, Oliveira 2007), ou la quasi-totalité des molécules détectées dans la POM (Schauer 2001, McDonald 2004). Ils constituent une fraction d'OC très variable, entre 0,02 et 0,08 % de l'OC atmosphérique et jusqu'à 5 % de l'OC si les fonctions hydroxyles des sucres sont comptabilisés (Schauer 2001) dans les émissions de combustion de bois (tableau I-1.1). Les alcools peuvent aussi être divisés en différents sous-groupes selon leurs structures.

Les alcools linéaires mesurés présentent des chaînes carbonées C_{10} à C_{35} (Stephanou 1993, Gogou 1998, Seinfeld 1998, Pio 2001b, Rushdi 2006, Oliveira 2007) et représentent une fraction plus importante que les n-alcanes, les n-cétones ou les acides n-alcanoïques dans des aérosols ruraux et d'origine biogénique (Pio 2001b, Rushdi 2006). Des alcools contenant 2 à 6 fonctions hydroxyles (polyols), faisant partie de la famille des sucres, ont aussi été mesurés dans les aérosols à forte influence biogénique (Carvalho 2003, Jaoui 2005, Decesari 2006). Des alcools branchés aliphatiques et insaturés sont aussi parfois mesurés dans la POM atmosphérique (Hamilton 2004).

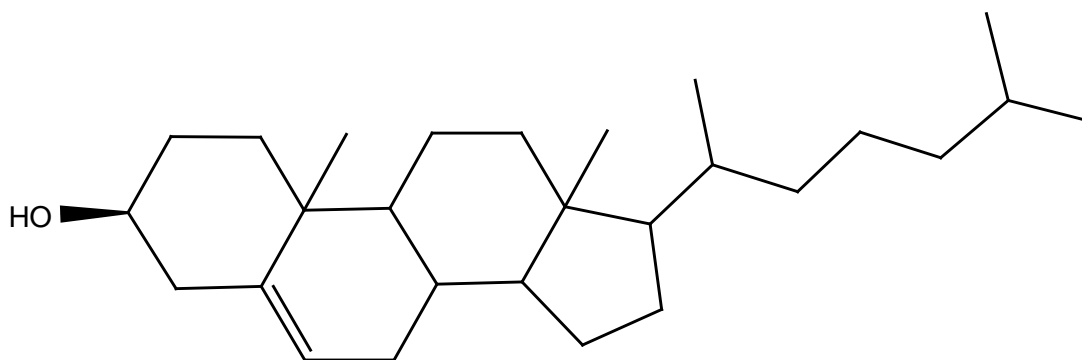


Figure I-1.8. Exemple de stérol, la molécule de cholestérol (MW = 386,6 g.mol⁻¹).

La POM issue de combustion de biomasse ou directement émise par des sources naturelles contient également divers phénols, phenylpolyols et alkylphénols (Seinfeld 1998, Schauer 2001, Shimmo 2004). Comme pour tous les composés substitués par des groupes alkyls, le nombre de combinaisons est pratiquement illimité, et le nombre potentiel de composés dérivés du phénol présents dans la POM également.

Les sources biogéniques produisent aussi des stérols (Gogou 1998, Pio2001a & b, Schauer 1999a & 2001 & 2002b, Simoneit 2002, He 2004, Rushdi 2006, Oliveira 2007), dont le plus connu est le cholestérol (figure I-1.8) qui peut représenter à lui seul jusqu'à 0,6 ng.µg_{OC}⁻¹ (approximativement 0,006 % de l'OC, tableau I-1.1-b). Aussi, la famille des stérols contient un grand nombre de composés différents, qui sont éventuellement utilisés comme traceurs de combustion de biomasse au même titre que les hopanes / stéranes pour la combustion de carburants fossiles. Enfin, de nombreux alcools terpéniques sont aussi rencontrés dans ces aérosols (Seinfeld 1998, Pio 2001b).

- *Carbonyles (R-CO-R')*. Les composés carbonylés comportent trois familles majeures, les cétones R-CO-R', les aldéhydes R-CO-H, et les acides carboxyliques R-COOH, où R et R' sont des chaînes carbonées. Cependant, les acides carboxyliques sont toujours comptabilisés comme une fonction chimique à part entière, mis à part dans certains cas particuliers comme lors d'analyses par spectroscopie infrarouge (Fourier Transform-InfraRed, FT-IR) (Kaplan 1994, Holes 1997, Reff 2005). Par conséquent, seuls les aldéhydes et les cétones seront comptées sous le nom de carbonyles. Les composés carbonylés ont été retrouvés dans la POM pour 1 à 10 % (Rogge 1993a, Fraser 1999, Pio 2001b, Oliveira 2007), mais aussi jusqu'à 20 % en masse des composés quantifiés (Rogge 1993a, Fine 1999, Schauer 1999a). Comme les autres fonctions chimiques, la contribution des composés quantifiés à l'OC total est beaucoup plus faible, ils ne représentent qu'au maximum 0,15 % de l'OC (tableau I-1.1-b).

Les composés carbonylés les plus simples sont les aldéhydes linéaires (n-alcanals) et les cétones linéaires (n-cétones ou n-alcanones). Ils ont été retrouvés dans la POM avec des chaînes carbonées de C₆ à C₃₃ pour les n-alcanones (Stephanou 1993, Gogou 1998,

Seinfeld 1998, Pio 2001a, Cheng 2004, Hamilton 2004, Shimmo 2004, Yassaa 2005, Jakober 2006, Oliveira 2007), et les n-alcan-2-ones sont les principales, voir les seules alcanones mesurées. Les n-alcanals rencontrés présentent des chaînes carbonées de C₅-C₃₅ (Stephanou 1993, Gogou 1998, Fine 1999, Pio 2001a, Shimmo 2004, Hamilton 2004, Oliveira 2007), et le nonanal est parfois le seul alcanal mesuré (Zheng 2002, He 2004). Les n-alcanones et les n-alcanals branchés ou cycliques sont aussi mesurés dans la POM (Hamilton 2004). Les dicarbonyles, notamment les dicétones (diones) sont également beaucoup mesurés dans les aérosols organiques. Ils sont essentiellement d'origine secondaire (Kawamura 1993 & 1996) et sont souvent présents sur des structures moléculaires de type terpenoïde (Yu 1998). Des dialdéhydes et oxodialdéhydes ont également été détectés (Edney 2003). De plus, certaines études montrent que les petits polycarbonyles comme le glyoxal peuvent être rencontrés dans la phase particulaire (Wang 2002, Wang 2006, Li 2005).

Les composés carbonylés sont fréquemment mesurés comme groupes fonctionnels sur des PAH, sous trois formes principales, les cétones aromatiques polycycliques (PAK), les aldéhydes aromatiques polycycliques (PAH-carboxaldéhydes), et les quinones divisées en benzoquinones et en quinones aromatiques polycycliques (PAQ) (Rogge 1993a, Fraser 1998, Gogou 1998, Seinfeld 1998, Fine 1999, Pio 2001a, Schauer 2001, Hamilton 2004, Shimmo 2004). Un exemple de PAK et un exemple de PAQ sont présentés sur la figure I-1.9. Même s'ils sont habituellement peu présents en terme de pourcentage massique (Gogou 1998, Seinfeld 1998, Schauer 2001, McDonald 2004), ces composés peuvent représenter une partie très significative des PAH (Pio 2001a) et jusqu'à 15 % des composés identifiés dans la POM (Rogge 1993a), et de tels composés portant 2 fonctions carbonyles ont aussi été mesurés (Fraser 1998, Seinfeld 1998, Fine 1999, Shimmo 2004). Aussi, un certain nombre de benzaldéhydes substitués par un ou plusieurs groupes alkyl et des benzophénones ont été rencontrés (Rogge 1993a, Seinfeld 1998, Hamilton 2004).

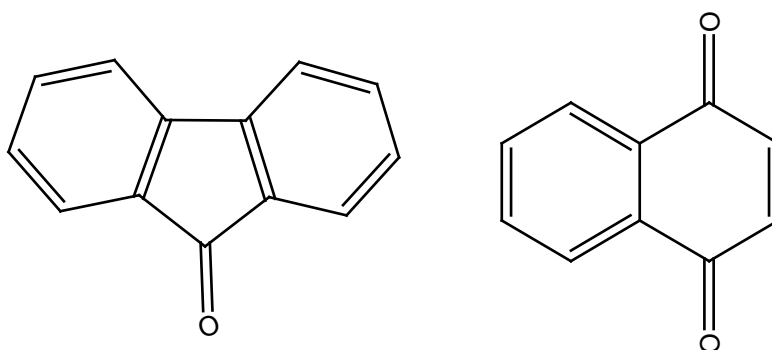


Figure I-1.9. Exemple de PAK (fluorenone, MW = 180 g.mol⁻¹, à gauche) et de PAQ (1,4-naphthoquinone, MW = 158 g.mol⁻¹, à droite).

- *Acides carboxyliques (R-COOH)*. Les acides carboxyliques peuvent constituer plus de 50 % en masse des composés organiques mesurés dans la POM (Rogge 1993a, Fraser 1999, Schauer 1999a & 2002, Finlayson-Pitts 2000, Pio 2001b, McDonald 2004, Oliveira 2007). Ils représentent une fraction comprise entre 0,02 % et 0,4 % de l'OC atmosphérique (tableau I-1.1-a), et jusqu'à 2 % environ de l'OC émise par combustion de bois (tableau I-1.1-b, Oros 2001b)

Les acides carboxyliques alcanoniques linéaires (n-alcanoniques) comportant des chaînes carbonées allant de C₃ à C₃₄ représentent jusqu'à 20 % en masse des composés détectés dans la POM (Rogge 1993a, Stephanou 1993, Gogou 1998, Seinfeld 1998, Schauer 1999a & b & 2001 & 2002a & 2002b, Pio 2001a, Hamilton 2004, He 2004, Li 2005, Rushdi 2006, Oliveira 2007). Cependant, Decesari *et al.* notamment, ont montré que même l'acide formique pouvait être présent dans la WSOC de la POM (Decesari 2006). Aussi, les acides n-alcanoniques ont des origines très variées, et sont présents dans les aérosols primaires comme secondaires (Pio 2001a & b). Il existe également de nombreux acides n-alcénoniques, pouvant compter pour autant que les acides n-alcanoniques en masse dans la POM (Rogge 1993a, Fraser 1998, Gogou 1998, Seinfeld 1998, Schauer 1999a & 2001 & 2002a & 2002b, Pio 2001a, He 2004, Yassaa 2005). Des acides alcanoniques substitués par des groupes alkyl ont également été détectés, montrant qu'un nombre considérable d'acides carboxyliques, même uniquement alcanoniques, peuvent être rencontrés dans la POM (Zheng 2002).

Les acides alcanedioïques (diacides) forment également une famille très représentée dans la POM, parfois plus représentée que les acides n-alcanoniques, pouvant constituer jusqu'à 50 % en masse de la totalité des composés détectés (Fraser 1998, Schauer 1999b & 2002, Zheng 2002, Sempéré 2003, He 2004, Decesari 2006, Wang 2006). Ces composés sont généralement des diacides linéaires avec des chaînes allant de C₂ à C₉ (Schauer 2002, Wang 2002, Li 2005, Wang 2006), et sont parfois substitués par des groupes alkyl (Fraser 1998, Seinfeld 1998). D'autres types de diacides (Cappiello 2003) et des triacides (Edney 2003, Jaoui 2005, Decesari 2006) ont aussi été détectés.

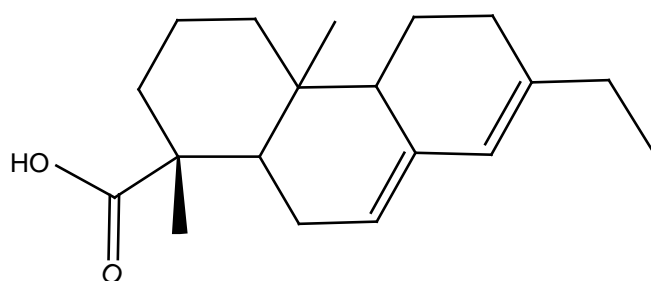


Figure I-1.10. Exemple d'acide résineux ou diterpénoïque, l'acide abiétique (MW = 272 g.mol⁻¹).

L'acide benzoïque et ses dérivés (acides alkylbenzoïques, polyacides benzoïques) rencontrés dans la POM peuvent également représenter plusieurs dizaines de pourcents des acides mesurés (Rogge 1993a, Fraser 1998, Seinfeld 1998, Schauer 1999b & 2002, Zheng 2002, Decesari 2006). Des acides diterpénoïques ou résineux comme l'acide abiétique (figure I-1.10),

l'acide pimarique ou iso-pimarique sont aussi très abondants dans les aérosols directement émis par le couvert végétal ou émis par la combustion de bois (Seinfeld 1998, Pio 2001, Simoneit 2002, Oliveira 2007). Ils représentent environ 10 % en masse des composés mesurés dans la POM, ou 1,5 % de l'OC (tableau I-1.1-b), dans les émissions de combustion de bois (Oros 2001a, Schauer 2001).

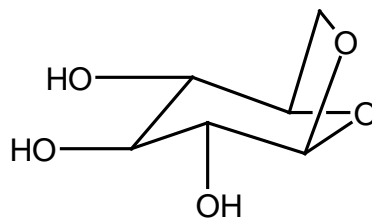


Figure I-1.11. Exemple de sucre, le lévoglucosan (MW = 162 g.mol⁻¹) issu de la combustion de cellulose.

- *Autres fonctions oxygénées.* Les fonctions carboxyliques, carbonyles et hydroxyles sont les trois principales fonctions oxygénées, et les plus rencontrées dans la POM. Cependant, il existe plusieurs autres familles chimiques et elles sont pratiquement toutes représentées parmi les composés identifiés dans la POM. Il s'agit principalement de furanes (Seinfeld 1998, Schauer 1999a & 1999b & 2002, Hamilton 2004, He 2004), furanones ou γ -lactones (Rogge 1993a, Fraser 1998, Seinfeld 1998, Hamilton 2004) et des furaldéhydes ou furfurals (Schauer 2001). Des esters peuvent aussi contribuer à une part prépondérante de la POM selon les sources d'émission, en particulier les phthalates (Fine 1999, Kubatova 2000, Shimmo 2004), et des anhydrides peuvent aussi être rencontrés (Shimmo 2004). Enfin, les fonctions éthers et méthoxy sont aussi largement détectés dans la POM (Fraser 1998, Schauer 2001).
- *Polyfonctionnels.* Les composés polyfonctionnels portant aux moins deux fonctions chimiques différentes parmi les fonctions citées précédemment sont très présents dans la POM atmosphérique, en particulier dans les SOA. Ils représentent un grand nombre de catégories dont les principales sont les ω -oxoacides et oxoacides dicarboxyliques de chaînes carbonées C₂ à C₉ (Kawamura 1993 & 1996, Sempéré 2003, Li 2005, Decesari 2006), les hydroxy acides et autres acides et polyacides substitués (Kubatova 2000, Carvalho 2003, Edney 2003, Sempéré 2003, Jaoui 2005, Decesari 2006), les phénols mono- et poly-substitués (Schauer 2001, Simoneit 2002, Capiello 2003), les sucres (Simoneit 2002, Carvalho 2003, He 2004, Decesari 2006, Rushdi 2006), les terpénoïdes polyfonctionnels (Yu 1998, Pio 2001a, Jaoui 2005), les acides terpenoïques et les stérols substitués (Pio 2001a & b, Simoneit 2002, Oliveira 2007). D'autres composés ont été recensés, incluant notamment des groupements furane, furanone, ester ou autre (Capiello 2003, Edney 2003, Hamilton 2004). Le nombre de familles de composés oxygénés étant déjà important, la combinaison de ces différentes familles et des divers groupes fonctionnels entraîne un nombre potentiel de molécules illimité, et certains composés peuvent contenir 3 groupes fonctionnels différents ou plus (Edney 2003, Decesari 2006). Cette grande diversité de composés, et leurs structures parfois difficiles à identifier conduit probablement à en ignorer une partie. Les composés polyfonctionnels peuvent être également émis par les sources primaires à l'image de la combustion de bois

(Schauer 2001). Les particules émises par ces combustions contiennent en particulier des sucres anhydres comme le lévoglucosan (tableau I-1.1-b, figure I-1.11) issu de la dégradation de la cellulose et un grand nombre de composés de type méthoxy phénols (tableau I-1.1-b, figure I-1.12). L'abondance de ces composés oxygénés polyfonctionnels a conduit leur à porter une attention grandissante, ceux-ci pouvant être bien plus représentés qu'il n'était attendu.

4.3. Azotés et soufrés (nitro, nitrates, sulfates)

Même s'ils représentent à priori une fraction beaucoup plus faible que les fonctions oxygénées, certains groupes fonctionnels azotés et soufrés peuvent être présents dans la POM à des niveaux de concentrations significatifs.

- *Nitros ($R\text{-NO}_2$)*. La fonction nitro est généralement mesurée dans la POM atmosphérique sous la forme de nitrophénols (Lüttke 1997a & b, Kohler 2003, Baroja 2004, Harrison 2005, Bishop 2007) et de nitro-PAH (Vincenti 1996, Bezabeh 1997, Havey 2006, Kawanaka 2007).

Les nitrophénols ont toujours bénéficié d'une attention particulière en raison de leur toxicité potentiellement élevée pour l'homme (Harrison 2005, Li 2006), et ils résultent de l'action des NO_x sur les noyaux benzéniques et les phénols, même si leur taux de formation est beaucoup moins élevé que pour les composés oxygénés (Forstner 1997, Jang 2001, Olariu 2004, Sato 2007). Les nitrophénols proviennent également de la métabolisation de pesticides et de leur revolatilisation dans l'atmosphère (Baroja 2004). Même si ils sont principalement en phase gazeuse, leur présence relative dans la phase particulaire atmosphérique et dans les gouttelettes des nuages est largement détectable et parfois importante pour certains composés (Lüttke 1997a & 1997b, Harrison 2003, Guo 2007).

Les nitro-PAH sont la deuxième forme principale sous laquelle est mesurée la fonction nitro. Ces composés sont également considérés comme potentiellement hautement toxiques, focalisant ainsi un certain intérêt environnemental (IARC 1989, Douce 1997, Zwirner-Baier 1999). Étant des composés secondaires ou primaires dans les moteurs diesel, ils ont été maintes fois détectés dans l'air ambiant (Vincenti 1996, Bezabeh 1997,

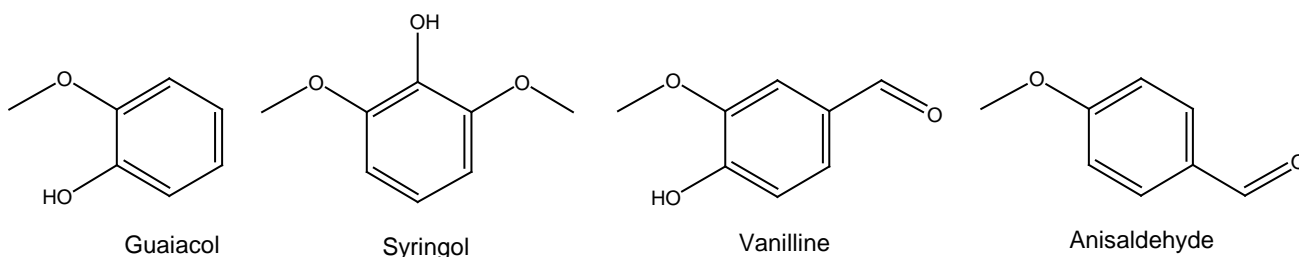


Figure I-1.12. Exemples de phénols mono- et di-substitués, et d'un benzaldéhyde mono-substitué, indicateurs de combustions de bois, le guaiacol ($\text{MW} = 124 \text{ g.mol}^{-1}$), le syringol ($\text{MW} = 154 \text{ g.mol}^{-1}$), la vanilline ($\text{MW} = 152 \text{ g.mol}^{-1}$), et l'anisaldéhyde ($\text{MW} = 136 \text{ g.mol}^{-1}$).

Feilberg 2001, Havey 2006, Kawanaka 2007), mais aussi en aciérie suggérant des émissions dues à certains procédés industriels (Vincenti 1996).

Enfin, des nitroalcanes sont également émis dans l'atmosphère dans les émissions des moteurs diesel, la fumée de cigarette, et dans les émissions induites par leur production industrielle et leur utilisation dans les encres ou les peintures (Matthews 1980, IARC 1999, Eberhardt 2003, Gaworski 2008). Il existe aussi des pesticides portant des fonctions nitro et n'entrant dans aucune de ces catégories (Dane 2006).

- *Nitrates ($R-ONO_2$)*. Les nitrates ou organonitrates sont principalement mesurés dans la POM atmosphérique sous la forme d'alkylnitrates et pourraient représenter une fraction importante de la POM (Saxena 1996, Mylonas 1991, Hauff 1998, Garnes 2002, Sax 2005, Sax 2006). Aussi de nombreuses études en chambre de simulation et de modélisation montrent la formation de quantités significatives d'alkylnitrates (Finlayson-Pitts 2000, Camredon 2007) et d'hydroxyalkylnitrates (Muthuramu 1993, O'Brien 1997, Arey 2001). La plupart des études sont focalisées sur leur concentration en phase gazeuse, mais la détection d'alkylnitrates polyfonctionnels incluant des groupes oxygénés (Muthuramu 1993, Saxena 1996, O'Brien 1997, Glavas 2001), et des alkylnitrates de chaîne carbonée allant jusqu'à C_{26} confirment leur présence en phase particulaire (Luxenhofer 1996, Saxena 1996, Schneider 1999).
- *Autres azotés*. D'autres fonctions azotées ont aussi été détectées dans la POM. Elles représentent de très faibles fractions massiques de la totalité des composés détectés. Ces fonctions sont principalement des amides (Rogge 1993a, Schauer 1999a), des quinolines (Rogge 1993a, Seinfeld 1998), des pyridines dont notamment la nicotine, des hydrazides, et des nitriles (Seinfeld 1998, Oros 2000, He 2004). Des pesticides comportant diverses fonctions azotées ont également été détectés dans la POM (Seinfeld 1998), ces composés portant également d'autres fonctions incluant par exemple des atomes de phosphore. Bien que rarement reportées, des amines ont aussi pu être détectées (Saxena 1996).
- *Sulfates ($R-OSO_3H$)*. Les organosulfates n'ont pas à notre connaissance été identifiés dans la POM atmosphérique. Cependant, une étude récente a montré que ces composés étaient produits lors de la formation de SOA à partir d'isoprène, de limonène et d' α -pinène (Surratt 2007, Iimuna 2007, Gomez-Gonzales 2008). Les composés proposés par ces équipes ont des structures très variables, et sont notamment des composés polyfonctionnels, associant la fonction sulfate à des fonctions oxygénées hydroxyles, carbonyles et carboxyliques.

D'autres composés soufrés ont en revanche été détectés dans la POM atmosphérique, généralement des thiazoles et des thiophènes (Fraser 1998).

4.4. Macromolécules

Les substances de type humique (humic-like substances, HULIS) sont une famille de composés macromoléculaires portant un grand nombre de fonctions chimiques par rapport

aux composés décrits jusqu'à présent. Leurs masses moléculaires vont d'environ 250 g.mol^{-1} à plus de 1000 g.mol^{-1} (Reemtsma 2006b). Les oligomères sont par définition de petits polymères constitués d'approximativement 2 à 10 unités monomériques. Ce sont généralement des composés portant également un grand nombre de fonctions chimiques (Reinhardt 2007). La complexité structurale de ces composés, ainsi que la difficulté à leur attribuer des sources précises ont conduit à une confusion dans l'utilisation des termes oligomère et HULIS. Dans l'état actuel, ces termes regroupent tous les composés macromoléculaires pouvant être rencontrés dans la POM atmosphérique et la distinction entre les deux familles reste parfois subjective.

Les HULIS doivent leur nom à leur ressemblance avec les acides humiques et fulviques, connus depuis longtemps comme composants de la matière organique des sols et des milieux aquatique. Ces derniers sont principalement issus de la décomposition microbienne des déchets végétaux, et ils sont supposés jouer un rôle dans le transport de polluants et dans l'impact de ceux-ci sur l'environnement et la santé (Havers 1998). Aussi, la figure I-1.13 montre un exemple de structure d'acide humique rencontré dans les milieux aquatiques et donne une idée de la complexité structurale de ce type de composés. Quoiqu'il en soit, les HULIS ont été proposés pour être des constituants importants de la POM atmosphérique il y a une vingtaine d'années (Simoneit 1980). Depuis, leur existence a été confirmée par plusieurs études dans les aérosols atmosphériques (Havers 1998, Reemtsma 2006b, Feczko 2007, Lukacs 2007). Les HULIS atmosphériques sont rencontrées dans les aérosols marins et terrestres, et dans les aérosols issus de la combustion de bois (Havers 1998, Graber 2006,

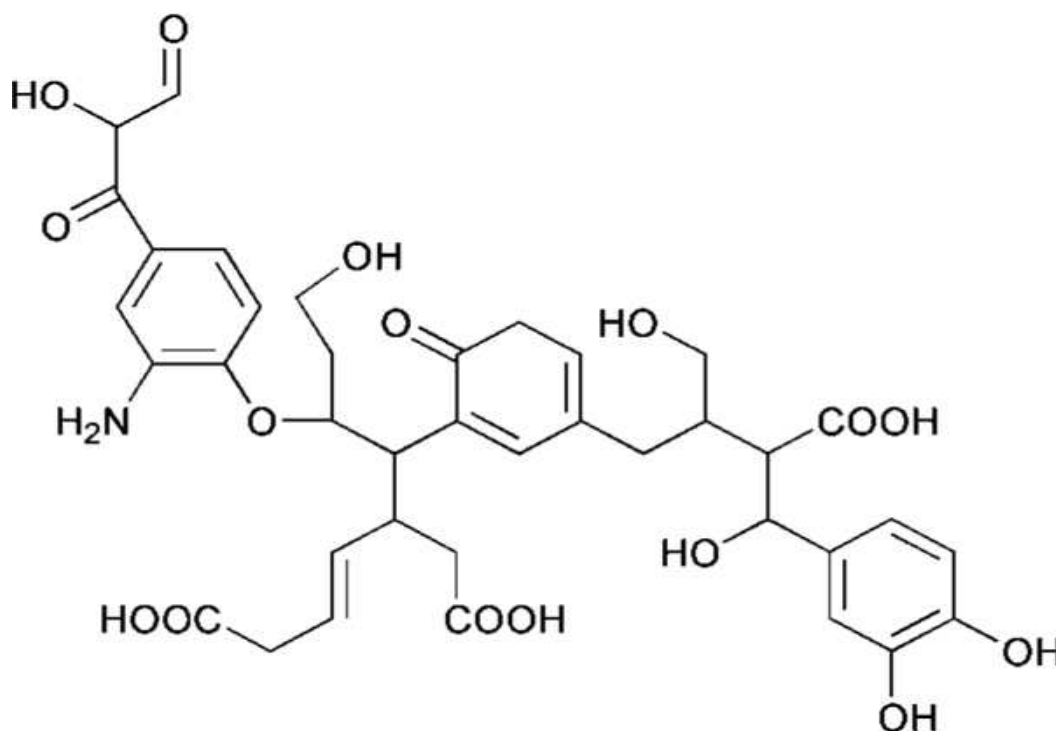


Figure I-1.13. Acide humique rencontré en milieu aquatique. [source : von Wandruszka 2000]

Lukacs 2007, Feczko 2007), mais leurs véritables origines et les processus de formation sont sujet à diverses controverses (Lukacs 2007).

Ajouté aux HULIS, de nombreux travaux récents en chambre de simulation atmosphérique ont montré l'existence d'oligomères dans les SOA atmosphériques (Denkenberger 2007). Ils sont formés par photooxydation de composés organiques présents dans les particules, ou par photooxydation de VOC sur les particules existantes ou qui condensent après polymérisation pour former des particules. L'ozonolyse est aussi un procédé pouvant conduire à la formation d'oligomères, voir de polymères (Gao 2004, Zahardis 2006). Tous les précurseurs de SOA sont des candidats potentiels à la formation d'oligomères, comme l'isoprène (Surratt 2006), le toluène (Sato 2007) et certains terpènes (Gao 2004, Reinhardt 2007), les acides carboxyliques (Barsanti 2006, Reynolds 2006, Zahardis 2006) et les composés carbonylés (Jang 2002, Barsanti 2005). La photooxydation des VOC ou autres composés organiques particuliers provoque une polymérisation conduisant à la formation des oligomères, et ce processus est particulièrement favorisé en milieu acide, c'est-à-dire en présence d'acide sulfurique, nitrique ou d'acides organiques (Jang 2002). Ces composés pourraient constituer 20 % de la POM atmosphérique en milieu urbain (Salma 2007) et plus de 50 % de la masse de SOA formé en chambre de simulation (Kalberer 2004).

Enfin, la contribution en débris biogéniques et la contribution microbienne induisent la présence de macromolécules biologiques dans les aérosols atmosphériques. Ces composés peuvent aller des protéines (Jaenicke 2005) aux polymères végétaux comme la lignine et la cellulose (Sanchez-Ochoa 2007), un grand nombre de composés étant ainsi envisageable (Jaenicke 2005).

Toutes ces macromolécules portent un nombre important de fonctions chimiques très variées. Toutes les fonctions oxygénées décrites précédemment ont pu être observées sur ces composés, et Reemtsma *et al.* a également montré l'existence d'une fraction significative d'HULIS portant des groupes azotés et soufrés (Reemtsma 2006b).

4.5. Masse manquante des aérosols organiques

De très nombreux composés de natures chimiques très variées ont été identifiés dans la POM atmosphérique. Lorsque les études réalisées visent à identifier un maximum de composés, ce sont plusieurs centaines, et parfois plus de mille molécules qui sont identifiées (Pio 2001a). Cependant, le calcul du bilan massique des composés mesurés montre qu'une fraction importante de la POM n'est pas prise en compte, et rarement plus de quelques dixièmes de pourcents de chaque fonction chimique sont quantifiés (tableau I-1.1-a et -b), portant la contribution totale des composés quantifiés à moins de 20 %, voir moins de 10 % en masse de l'OC dans la plupart des cas. Cette fraction inconnue de la POM est liée au fait que les analyses permettant l'identification et la quantification des composés organiques sont généralement réalisées par des techniques chromatographiques, possédant une résolution insuffisante pour séparer la totalité des composés présents (voir chapitre I-2). En réalité, aux composés non résolus s'ajoutent les composés non élués, les composés non identifiés, et les

composés non extraits. Comme le montre la figure I-1.14, la fraction inconnue représente au moins 80 % en masse de la fraction organique, et est généralement attribuée aux alcanes et cycloalcanes branchés, ou plus récemment aux macromolécules (Rogge 1993a, Schauer 1999a & 2001 & 2002, Pio 2001b, Hamilton 2005, Decesari 2006). Quoiqu'il en soit, aucune équipe de recherche à ce jour n'a été susceptible d'identifier et de mesurer plus d'un cinquième environ de la masse de la POM atmosphérique. Cette mauvaise connaissance de la composition chimique de la POM a des conséquences sur tous les domaines de recherche relatifs aux aérosols organiques, comme l'étude de leur formation, de leur réactivité ou leur impact sanitaire et climatique. La POM atmosphérique, par la complexité de sa composition chimique, s'apparente aux autres matrices complexes environnementales telles que la matière organique des sols et des milieux aquatiques. Par conséquent, les problématiques liées à l'analyse de la POM atmosphérique sont les mêmes que pour toutes les matrices complexes.

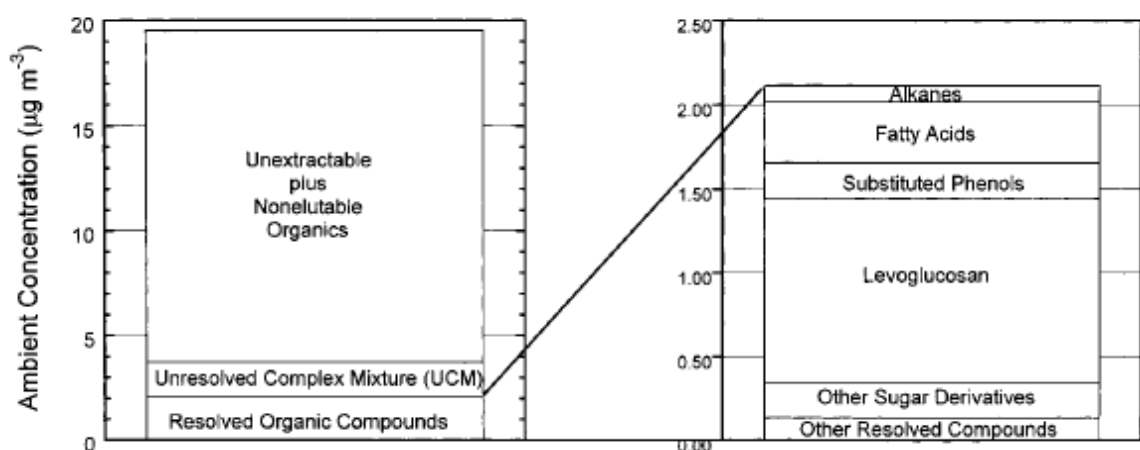


Figure I-1.14. Bilan de masse de l'aérosol organique dans un environnement marqué par les combustions de bois. [Source : Schauer 2000]

CHAPITRE 2

CONTEXTE ANALYTIQUE

La matière organique particulaire est un système particulièrement complexe composé de milliers voir de dizaines de milliers de molécules, formant de nombreuses familles chimiques différentes. Or, les mélanges complexes tels que la POM atmosphérique constituent depuis plusieurs décennies l'un des défis majeurs dans le domaine de la chimie analytique. Les difficultés induites par les mélanges complexes concernent toutes les étapes de l'analyse organique, de la préparation des échantillons au traitement des résultats, sans compter les questions relatives au prélèvement des échantillons.

La chimie analytique a connu un essor considérable, particulièrement grâce au développement de la spectrométrie de masse couplée aux techniques chromatographiques et à une large gamme de sources d'ionisation. Ces avancées technologiques ont permis de surmonter dans certains cas, une partie de ces difficultés analytiques. Cependant, la POM atmosphérique a conservé une grande part de son mystère, les méthodes de spéciation moléculaires laissant au moins 80 % de sa masse inconnue.

Les principales caractéristiques des techniques d'analyse de spéciation moléculaire sont exposées afin d'en souligner les avantages et les inconvénients. Ne sont discutées ici que les méthodes de spéciation faisant intervenir la spectrométrie de masse. Différentes approches alternatives et complémentaires à la spéciation moléculaire pour l'analyse de la POM atmosphérique sont également passées en revue. Celles-ci parviennent éventuellement à couvrir la totalité de la masse de la POM, en contrepartie d'une perte d'information plus ou moins importante quant à la nature chimique des composés présents. Elles représentent néanmoins une voie prometteuse dans l'analyse des aérosols organiques.

1. Spéciation moléculaire

Les méthodes de spéciation moléculaire de la POM atmosphérique sont dans leur très grande majorité « off line », c'est-à-dire qu'elles nécessitent la collecte d'un échantillon. Bien qu'en apparence simple, cette collecte demeure une étape critique au cours de laquelle il est encore difficile de garantir la représentativité de l'échantillon vis à vis de l'atmosphère étudiée. Ces artefacts de prélèvements sont notamment décrits par McMurry (Mc Murry 2000) et Turpin *et al.* (Turpin 2000). Dans ce chapitre ne seront décrits que les méthodes analytiques indépendamment de la collecte.

1.1. Couplages chromatographie / spectrométrie de masse

Le couplage entre chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC/MS) est la méthode la mieux adaptée et la plus fiable pour l'identification et la quantification moléculaire. La GC/MS a été utilisée de façon intensive pour identifier le plus grand nombre de composés dans la POM atmosphérique, permettant la mesure d'une centaine (Stephanou 1993, Gogou 1998, Seinfeld 1998, Schauer 1999a & 1999b & 2002, He 2004), de plusieurs centaines (Oros 2000 & 2001a & 2001b), voir même de plus d'un millier de composés (Pio 2001a).

Le couplage entre la chromatographie en phase liquide et la spectrométrie de masse (LC/MS) est plus récent que la GC/MS, et doit son expansion à l'apparition de sources d'ionisation à pression atmosphérique (API), notamment les sources électrospray (ESI), d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), et d'ionisation laser assistée par matrice (MALDI). Le couplage de la LC à la spectrométrie de masse (LC/MS) est particulièrement adapté à l'analyse avec une grande sensibilité de composés polaires de la POM atmosphérique, comme les carbonyles (Kolliker 1998, Glasius 1999, Brombacher 2002, Jakober 2006), les composés nitros (Kohler 2003) et les acides carboxyliques (Glasius 1999). L'analyse de composés moins polaires voir apolaires comme les PAH reste néanmoins possible, notamment grâce à l'utilisation des sources APCI et APPI (ionisation photochimique à pression atmosphérique) (Hayen 2003).

1.2. Résolution chromatographique

Quelque soient les efforts fournis par GC/MS, plus de 80 % en masse de la POM demeure encore impossible à identifier. Une part de cette fraction manquante est constituée de composés non extractibles et l'autre part est composée de molécules ne pouvant être résolue chromatographiquement. Cette dernière est couramment dénommée UCM (Unresolved Complex Mixture). Le chromatogramme obtenu pour l'analyse en GC / MS d'un échantillon d'aérosol collecté dans le tunnel du Prado-Carénage à Marseille (figure I-2.1-a) illustre parfaitement le manque de résolution de la chromatographie (El Haddad 2008). Ce chromatogramme a été enregistré en courant ionique total (total ion current, TIC), c'est-à-dire que tous les ions détectés sont pris en compte. Quelques pics chromatographiques très bien résolus et correspondant à des composés particulièrement abondants ou fournissant une

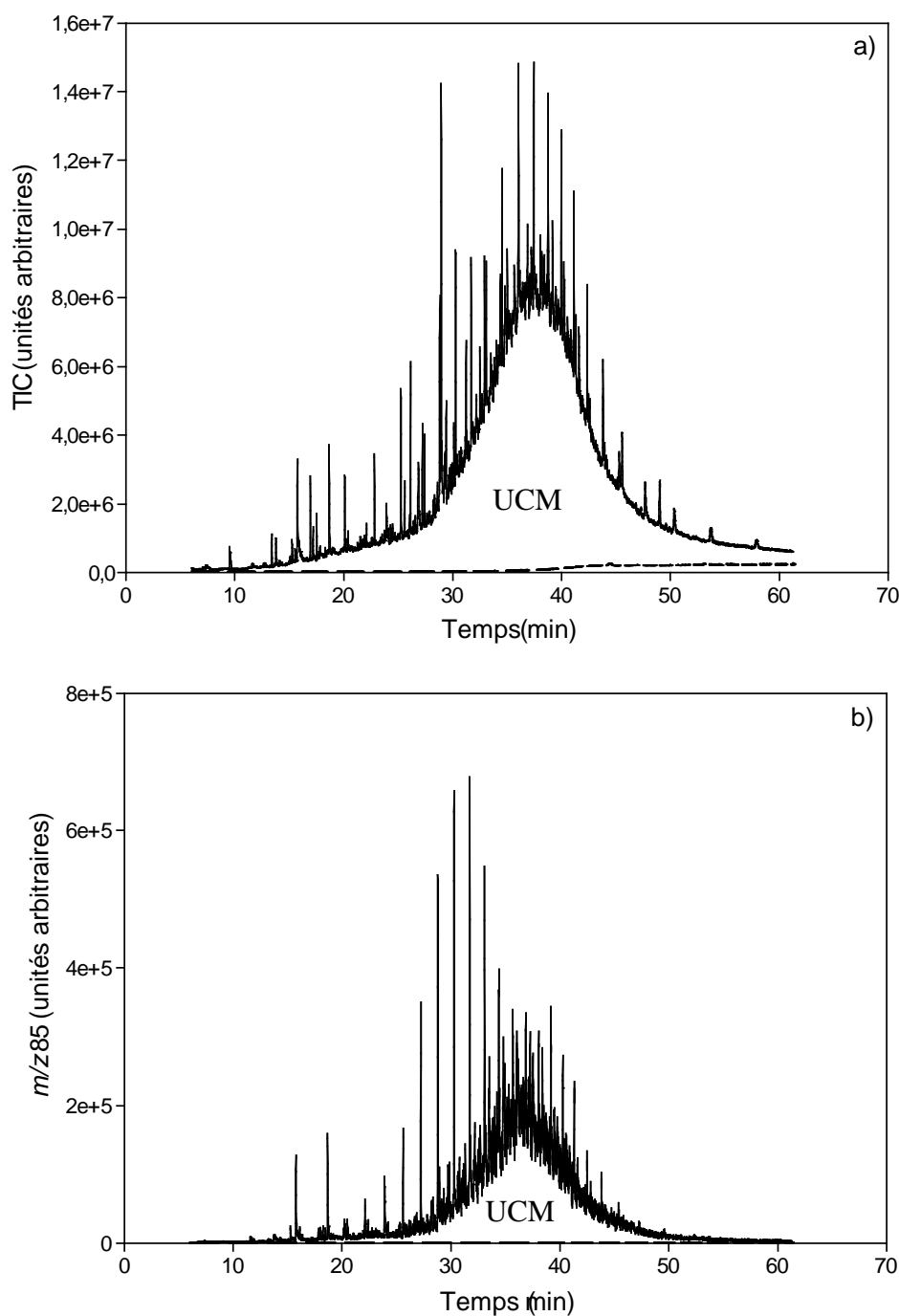


Figure I-2.1. Chromatogrammes obtenus pour l'analyse en GC/MS d'un échantillon d'aérosol collecté dans le tunnel du Prado-Carénage (Marseille, France) en février 2008. a) Courant ionique total (TIC) et b) m/z 85 caractéristique des alcanes. Les pointillés indiquent la ligne de base. [Source : El Haddad 2008]

réponse élevée par GC / MS se distinguent. Cependant, l'aire de l'UCM figurant en dessous de ces pics est très élevée. De nombreuses équipes de recherche ont d'abord attribué cette matière non résolue à des alcanes branchés. La figure I-2.1-b montre le même chromatogramme pour le suivi spécifique (selected ion monitoring, SIM) de l'ion m/z 85, caractéristique de la fragmentation des alcanes linéaires ou branchés. Une fraction non résolue est clairement identifiable, montrant que l'attribution d'une partie de l'UCM aux alcanes

branchés non résolus par GC est pertinente. En revanche, le suivi d'autres ions ne pouvant correspondre à des alcanes et exhibant une large fraction UCM montre que l'attribution de l'UCM aux seuls alcanes branchés n'est pas réaliste. Récemment, plusieurs travaux tentent d'expliquer cette UCM par l'existence d'une fraction importante d'HULIS dans la POM atmosphérique, mais ces composés ne sont en général pas même élués par les colonnes capillaires utilisées en GC (Hamilton 2005). Ils ne peuvent donc pas contribuer à l'UCM observée en GC/MS. Ces observations impliquent d'une part que l'UCM observée en GC/MS est imputable à des composés pouvant être élués par GC. D'autre part, une part importante des composés organiques présents n'est pas élue par la colonne chromatographique (Turpin 2000, Hamilton 2005).

Le pouvoir de résolution beaucoup plus limité des colonnes LC interdit la séparation efficace de centaines ou de milliers de composés dans une matrice complexe. Néanmoins, la possibilité d'agir sur les interactions tripartites soluté / phase mobile / phase stationnaire permet de s'affranchir, dans une certaine mesure, de cette moindre résolution. Quoiqu'il en soit, le couplage LC/MS se révèle relativement inadapté pour la spéciation moléculaire d'un grand nombre de composés dans un mélange complexe tel que la POM atmosphérique, se limitant généralement à quelques dizaines de composés identifiés au maximum (Glasius 1999, Letzel 1999, Jakober 2006).

1.3. Discrimination

Les colonnes capillaires utilisées en GC offrent une séparation des composés selon leur volatilité avec une très haute résolution, mais elles ne sont pas adaptées aux composés polaires ou peu volatils, thermolabiles, ni aux composés ayant une masse moléculaire (MW) importante ($MW > \sim 600$ amu). Les colonnes GC impliquent donc une sélectivité non désirée en excluant ces composés. Un moyen efficace de surmonter certains de ces inconvénients est la dérivation pour les composés polaires ou peu volatils afin de les convertir en composés plus facilement élués par GC. Par exemple, les acides carboxyliques, généralement convertis en esters méthyliques (Brondz 2002, Dron 2004) ou comme les alcools, dérivatisés par silylation (Little 1999), sont moins polaires et plus volatils et peuvent alors être élués sur une colonne capillaire en phase gazeuse. La dérivation est sélective d'une classe de composés et son application à plusieurs familles chimiques requiert d'autant plus d'analyses et d'étapes de préparation des échantillons. Certaines études ont montré que plusieurs agents de dérivation pouvaient être ajoutés successivement à un même échantillon afin de dériver plusieurs fonctions chimiques dans ce même échantillon, et permettre ainsi l'analyse et l'identification d'une gamme plus large de composés oxygénés (Edney 2003, Jaoui 2004 & 2005). Une parfaite maîtrise de la réaction de dérivation est cependant nécessaire, et ces procédures de multi-dérivation demandent une longue étude préalable de toutes les étapes de préparation des échantillons (Jaoui 2004). Quoiqu'il en soit, la dérivation n'est pas applicable à toutes les familles chimiques et reste impuissante face aux problèmes liés aux macromolécules et à la résolution chromatographique de milliers de composés.

Comme décrit auparavant les méthodes d'analyse par LC/MS sont discriminatoires du fait de la résolution relativement faible des colonnes chromatographiques. La dérivation peut également être utilisée afin d'améliorer ou de permettre la détection de certains composés, à condition que les solvants d'élutions n'interfèrent pas sur la stabilité du greffage. De plus, l'analyse des alcanes, alcènes et autres composés apolaires est pratiquement impossible dans la plupart des cas en raison de l'ionisation douce généralement utilisée en LC/MS. La discrimination existant en LC est complémentaire avec celle observée en GC. Le couplage LC/MS est en effet très efficace pour la détermination des composés polaires ou même ioniques (Reemtsma 2001 & 2003) et des molécules ayant des MW élevées comme les HULIS et les oligomères (Kiss 2001 & 2003, Gao 2004, Surratt 2006 & 2007, Sato 2007).

Enfin quelque soit la technique séparative utilisée une part importante de la discrimination est apportée par le détecteur lui-même. Pour la spectrométrie de masse, les analyseurs tels que le quadripôle ou la trappe d'ions, peuvent jouer le rôle de filtre en se focalisant sur quelques ions caractéristiques d'un composé ou d'une classe de composés (Williams 2000, Kostiainen 2003). Il est donc possible de s'affranchir dans une certaine mesure des problèmes de coélution. Ces techniques sont développées dans le chapitre II-1. D'autres détecteurs offrent également une grande spécificité comme les détecteurs par capture d'électron (electron capture detection, ECD) spécifiques aux composés comportant des halogènes, les détecteurs fluorimétriques particulièrement adaptés aux PAH ou les détecteurs UV. Quoiqu'il en soit, ces détecteurs ne seront soit pas développés ici.

1.4. Étalonnage

L'étalonnage interne en GC/MS permet de supprimer la principale source d'erreur analytique de cette technique, c'est à dire le volume d'injection, et d'obtenir des incertitudes relativement faibles sur les mesures de concentrations. Il est particulièrement fiable et précis lorsque que les composés mesurés ont des structures très proches des composés utilisés pour la calibration. Cependant, la mesure de centaines ou de milliers de composés organiques dans une matrice POM complexe contraint les utilisateurs à n'utiliser qu'un seul composé de référence pour étalonner plusieurs analytes de la même famille. Ces méthodes utilisant des molécules modèles, sont particulièrement utilisées quand l'ionisation est réalisée par impact électronique (EI), technique pour laquelle la relation structure moléculaire / efficacité de d'ionisation est la plus homogène. Cependant la structure moléculaire conserve une influence notable sur l'intensité de la réponse en GC/MS, même quand l'ionisation est réalisée en EI. L'utilisation d'une dizaine ou d'un vingtaine d'étalons pour quantifier plusieurs centaines de composés dans la POM atmosphérique entraîne ainsi une erreur sur la mesure d'une fraction importante des analytes étalonnés. Cette erreur peut rester relativement faible dans le cas de n-alcanes qui restent relativement proches dans leurs structures. En revanche elle peut être beaucoup plus importante si l'on considère des composés plus complexes comme des alcanes branchés ou des composés ou portant des fonctions chimiques oxygénées, azotées ou soufrées. Des écarts de l'ordre de 50 % en réponse relative ont ainsi été observés entre deux

isomères positionnels de l'acide dihydroxybenzoïque (El Haddad 2008) et des écarts plus importants peuvent être relevés si les composés étudiés ont des structures plus éloignées. Le nombre de composés analysés par LC/MS étant moins important, des étalons proches de tous les analytes visés sont en revanche utilisés dans la plupart des cas. Aussi, la calibration est à priori plus précise de ce point de vue. Cependant, les techniques d'ionisation douce utilisées en LC/MS sont nettement plus sensibles à la structure des composés que l'ionisation par EI et peuvent conduire à des erreurs plus importantes que l'EI.

1.5. Identification

En GC/MS, l'ionisation est généralement réalisée par impact électronique (EI), qui est une technique d'ionisation forte, c'est-à-dire induisant une importante fragmentation, mais qui présente l'avantage d'être très répétable et ce quelque soit l'instrument. Par conséquent, elle permet de comparer les spectres obtenus avec ceux disponibles dans des bases de données et ainsi d'identifier un très grand nombre de composés. Elle se révèle en revanche beaucoup moins efficace pour identifier des composés inconnus des bases de données en raison trop du grand nombre de fragments et de l'absence fréquente de pic moléculaire. L'ionisation peut également être réalisée par ionisation chimique (CI), une technique beaucoup plus douce qui permet d'obtenir les ions moléculaires. L'identification de composés inconnus en est potentiellement simplifiée (LeLacheur 1993, Frazey 1999, Spaulding 2002). Par contre, il n'existe aucune base de donnée en CI, et les informations structurales sont plus limitées qu'avec l'EI, rendant l'identification plus délicate lorsqu'un grand nombre de composés sont présents. L'ionisation API-MS, dans les couplages LC/MS, est une technique d'ionisation douce comparable à la CI en GC/MS. Contrairement à l'EI, elle est très dépendante des conditions d'ionisation (solvant, température) et de la structure des composés. Par conséquent, aucune réelle bibliothèque de spectres n'a pu voir le jour jusqu'à présent.

Ces techniques d'ionisation douce offrent donc un pouvoir d'identification relativement faible si les composés visés sont trop nombreux. Notons cependant que ce pouvoir d'identification est étroitement dépendant de la résolution des analyseurs de masses (voir paragraphe 1.7 de ce chapitre). Néanmoins, elles permettent l'accès aux ions moléculaires ainsi qu'à quelques fragments, pouvant eux-mêmes être fragmentés dans le cas d'une analyse en MS/MS. Des informations permettant d'élucider les structures moléculaires des composés inconnus sont alors recueillies (Kolliker 1998, Gomez-Gonzales 2008, Kawanati 2008), et les masses moléculaires des composés détectés sont déjà un facteur de caractérisation de la POM analysée (Kiss 2001 & 2003). De plus, le suivi de certains ions particuliers (mode SIM) ou d'une réaction de fragmentation particulière permet la détection de composés visés avec des limites de détection très basses (Niessen 1999, Reemtsma 2003). Aussi, la particularité des sources API de pouvoir passer très facilement d'une polarité négative d'ionisation à une polarité positive (et inversement) peut éventuellement se révéler être une source d'informations structurales supplémentaire.

L'identification des composés reste donc un travail laborieux lorsque la matrice étudiée est trop complexe. L'identification de plusieurs centaines de composés en GC/MS et de quelques dizaines de molécules en LC/MS ne permet de comptabiliser qu'une petite fraction de la masse de la POM atmosphérique. Un grand nombre de composés sont donc ignorés, en raison de leur concentrations individuellement trop faibles, ou de leurs structures moléculaires pour lesquelles les techniques classiques de spéciation moléculaire décrites sont limitées.

1.6. Couplage GCxGC/MS

De récentes études ont utilisé la GC à deux dimensions (GCxGC) couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (TOF) pour tenter d'élucider une plus grande part de l'UCM dans la POM atmosphérique (Hamilton 2004). Cette technique utilisant deux séparations chromatographiques en parallèle, en général selon la volatilité des analytes d'une part et selon leur polarité d'autre part, offre plus de possibilités quant à l'identification moléculaire (Hamilton 2003, Kallio 2003, Shimmo 2004). Elle a permis de détecter et d'isoler

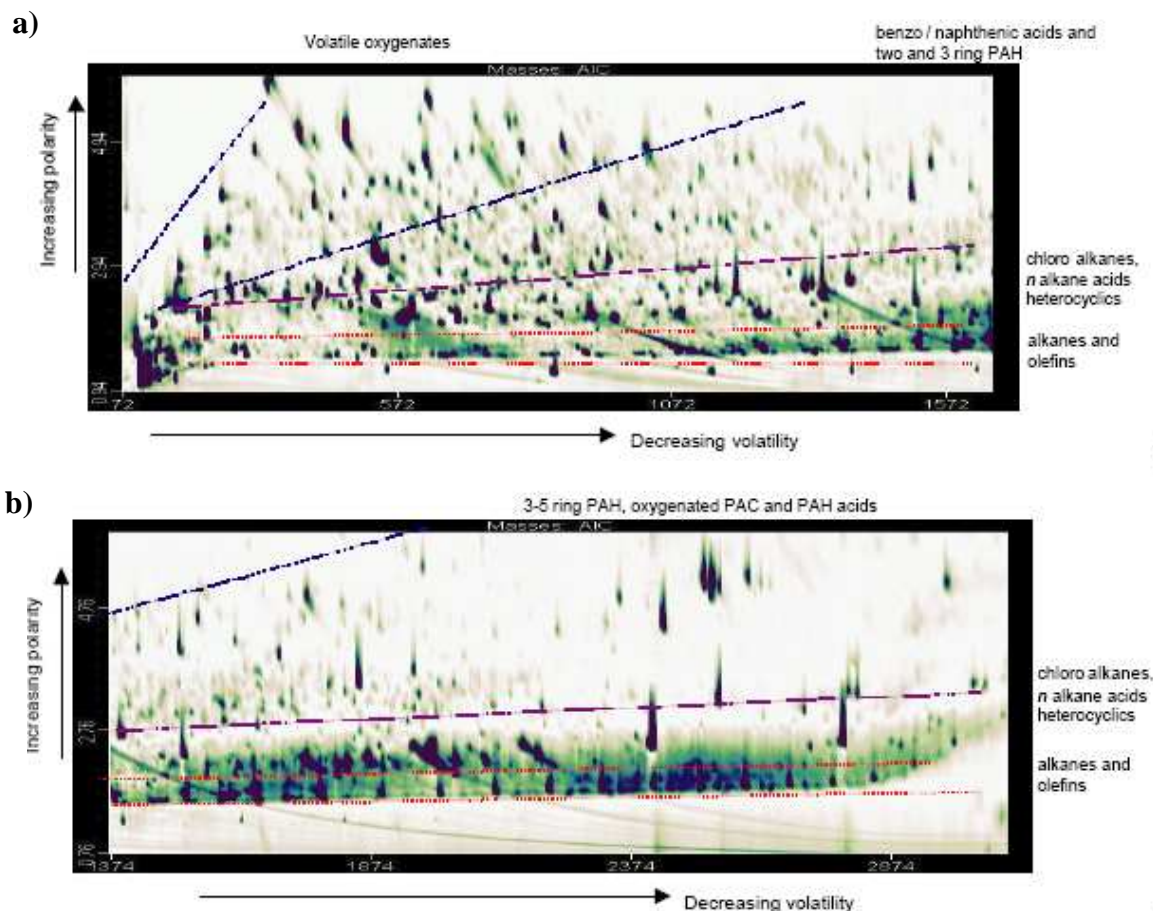


Figure I-2.2. Chromatogramme TIC d'un échantillon d'aérosol urbain (Royaume-Uni) obtenu par GCxGC/TOF, a) première moitié correspondant aux composés les plus volatils, b) seconde moitié aux composés semi-volatils. Les zones correspondant aux différentes familles de composés classiquement identifiables par GCxGC/MS sont indiquées, plus de 10000 pics chromatographiques ont été détectés (pour un rapport signal-sur-bruit S/N > 50). [source : Hamilton 2004]

1000 à 2000 composés dans des biocarburants (Marsman 2008) et plus de 10000 composés dans la POM atmosphérique (Hamilton 2004). Dans la première étude, 75 % de la composition chimique des biocarburants analysés serait représentée par 350 composés seulement (Marsman 2008). En revanche, parmi les 10000 composés isolés par GCxGC/TOF dans la POM (figure I-2.2), seulement 130, environ, ont pu être identifiés en raison du manque de composés de référence, et de l'insuffisance des bibliothèques de spectres en GC/MS (Hamilton 2004). Dans une autre expérience menée sur un aérosol de chambre de simulation atmosphérique (SOA formé par photooxydation du toluène), la GCxGC/TOF a permis d'identifier seulement 74 composés, constituant environ 10 % en masse de l'aérosol (Hamilton 2005). Dans ce dernier cas, les problèmes de résolution et de coélution seraient pourtant entièrement résolus. La présence d'un grand nombre de composés dans la GC, et ne pouvant par conséquent être élués correctement par GC serait alors mise en cause (Hamilton 2005). Malgré les atouts évidents en matière de résolution apportés par cette récente technique, le nombre de composés identifiés et la contribution de ceux-ci à la masse totale de la POM demeure toujours aussi faible.

1.7. Résonance cyclotronique ionique et résolution des analyseurs de masses

La principale caractéristique d'un spectromètre de masse en résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR-MS) est de parvenir à des niveaux de résolution très

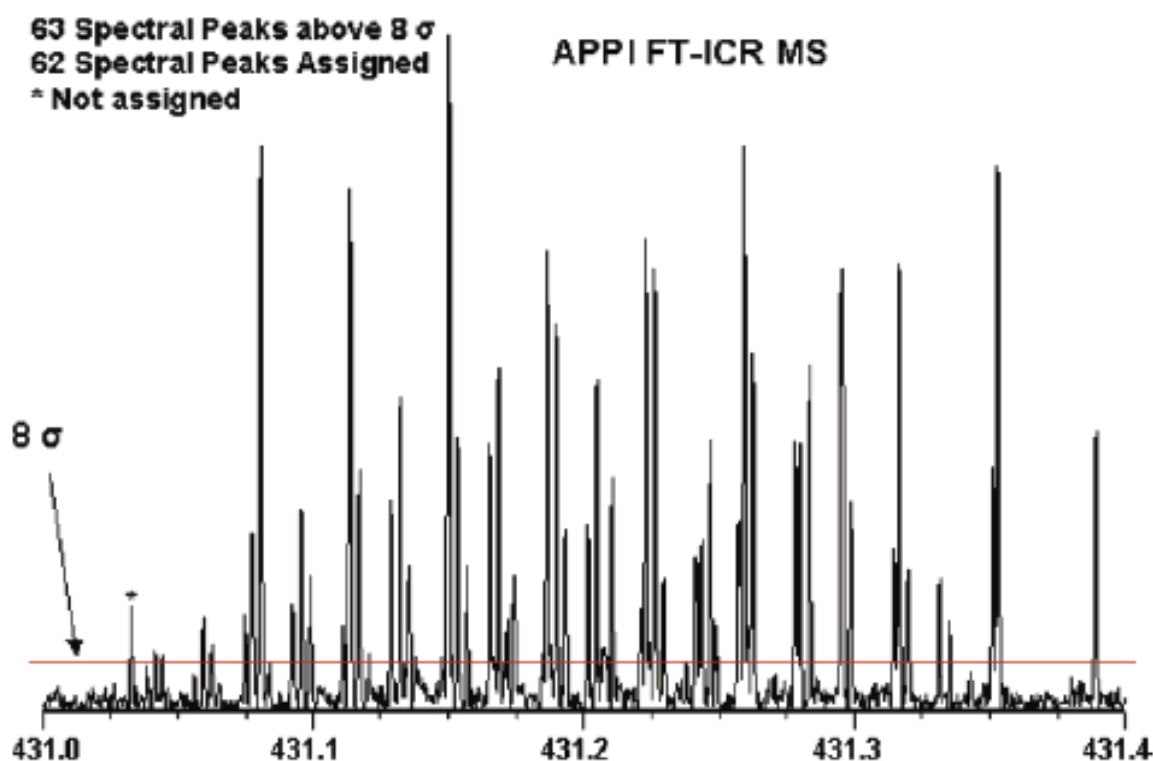


Figure I-2.3. Ions détectés à 431 uma (unités de masse atomique) par FTICR-MS dans un échantillon de pétrole brut. Des compositions élémentaires ont pu être établies pour 62 des 63 pics dépassant le rapport $S/N = 8\sigma$ (σ = déviation standard du bruit de fond). [source : Purcell 2006]

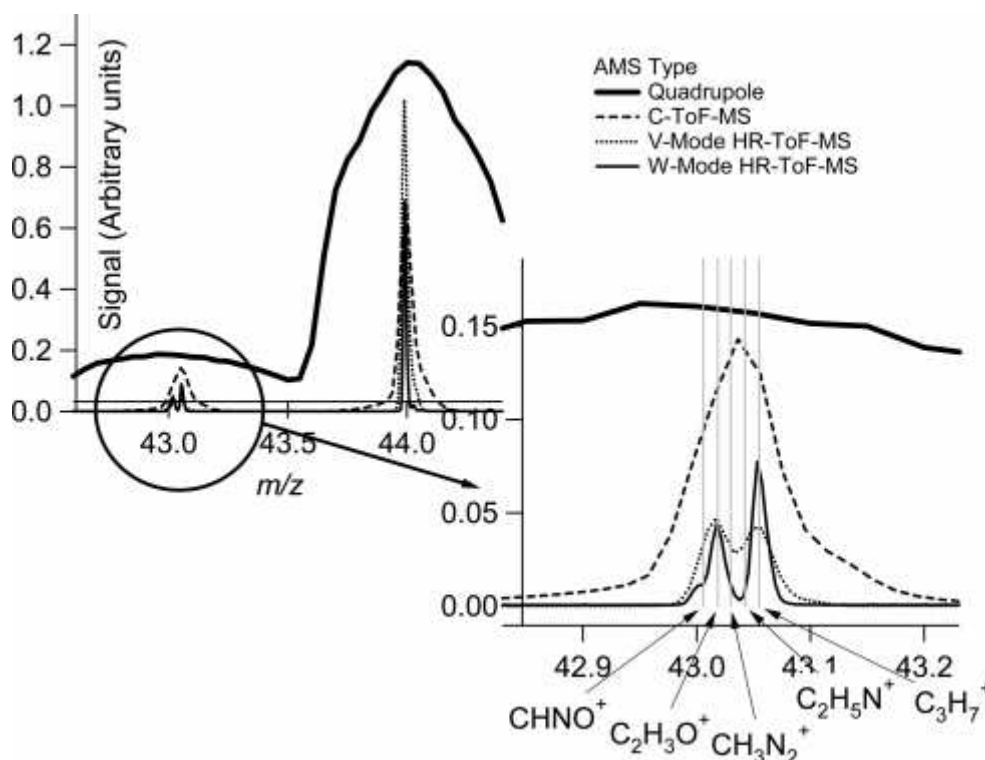


Figure I-2.4. Comparaison des pics de masse obtenus par différents spectromètres de masse aérosol. Évolution de la résolution entre un filtre quadripolaire, un analyseur compact par temps de vol (C-ToF-MS), et un analyseur par temps de vol à haute résolution (HR-ToF-MS) et selon deux modes de fonctionnement (trajet des ions en forme de V ou de W). [source : DeCarlo 2006]

élevés, de plusieurs dizaines de milliers à plus de cent mille. Ce pouvoir de résolution est illustré sur la figure I-2.3, par la détection de plus de 60 pics de masse sur un intervalle de 0,4 amu. Par comparaison, les pouvoirs de résolution d'analyseurs quadripolaire et à temps de vol sont présentés sur la figure I-2.4. Un tel niveau de précision dans la mesure de la masse des ions permet d'établir leurs formules brutes ou compositions élémentaires ($C_lH_mO_nN_xS_yP_z$) avec une grande fiabilité. Son récent couplage aux sources d'ionisation habituellement utilisées en LC/MS comme les sources APPI (Purcell 2006) et ESI (Reemtsma 2006a & 2006b & 2008, Reinhardt 2007), offre des avancées importantes dans l'analyse des mélanges complexes (Kujawinski 2002). L'ionisation douce en API assure la production d'ions moléculaires, dont la composition élémentaire correspond ainsi à la formule brute des composés analysés. Les principaux domaines d'application de la FTICR-MS sont l'analyse des HULIS dans les échantillons environnementaux (Kujawinski 2002, Purcell 2006, Reemtsma 2006a & b & 2008, Reinhardt 2007) et des composés constitués d'hétéroatomes dans les pétroles (Kujawinski 2002, Purcell 2006). Les compositions élémentaires de plusieurs milliers (Reemtsma 2006a & b & 2008) à plus de dix mille (Purcell 2006) peuvent être obtenues sur un seul spectre, la précision de l'instrument permettant de différencier plus de 60 composés par unité de masse (figure I-2.3). D'autre part, le traitement des données a aussi permis de faire des avancées importantes dans la connaissance de la structure des

HULIS dans les SOA, en identifiant les compositions élémentaires des monomères participant aux oligomères détectés (Reinhardt 2007). Aussi, la séparation des composés en chromatographie par exclusion stérique (SEC) montre des différences de composition intéressantes des HULIS selon leur taille (Reemtsma 2006a & 2008).

Quoiqu'il en soit, la FTICR-MS ne permet pas d'identifier la structure moléculaire des composés, ni même la famille chimique auxquels ils appartiennent. La composition élémentaire avec le nombre d'atomes d'oxygènes ou d'hétéroatomes fournit une information intéressante mais incomplète pour établir une relation entre la composition des aérosols et leurs propriétés physico-chimiques. D'autre part, la FTICR-MS ne permet pas de quantifier les composés détectés et se limite à une vue strictement qualitative de la POM analysée.

2. Analyse globale

Des milliers de composés ont ainsi été détectés dans la POM atmosphérique grâce aux techniques de spéciation moléculaire décrites ci dessus, et plusieurs centaines d'entre eux ont été identifiés principalement grâce aux couplages chromatographie / spectrométrie de masse. D'autres techniques de spéciation fournissent les compositions élémentaires de plusieurs milliers de composés organiques particuliers. La masse de la totalité des composés identifiés et quantifiés n'excède pourtant pas 20 % de la masse totale de la POM. Par conséquent, différentes techniques d'analyse plus globale sont mises en œuvre pour couvrir la totalité de la masse de la POM.

2.1. Carbone organique (OC), élémentaire (EC) et soluble dans l'eau (WSOC)

La méthode la plus répandue consiste à dissocier la fraction organique de l'aérosol en deux classes : le carbone élémentaire (EC), c'est-à-dire le carbone non fonctionnalisé, hautement polymérisé et qui peut s'apparenter à du graphite impur, et le carbone organique (OC) regroupant l'ensemble des molécules organiques (voir chapitre I-1). Il n'existe cependant pas de frontière claire entre ces deux fractions et leur séparation est dite opérationnelle, c'est-à-dire dépendante de la méthode de mesure. La méthode d'analyse d'EC et d'OC est réalisée à l'aide d'analyseurs thermiques ou maintenant thermo-optiques. Le principe de la méthode consiste à convertir le carbone contenu dans les particules en dioxyde carbone (CO_2) en chauffant l'échantillon progressivement d'abord sous atmosphère inerte (classiquement 100 % He) puis sous atmosphère légèrement oxydante (classiquement, 98 % He, 2 % O_2). Le CO_2 produit à chaque palier de température est alors réduit en méthane (CH_4) qui est analysé par un détecteur à ionisation de flamme (FID). L'OC correspond alors à la quantité de carbone déterminée sous atmosphère inerte et l'EC à celle mesurée sous atmosphère légèrement oxydante. Notons que les instruments thermo-optiques permettent de corriger en partie la pyrolyse de l'OC intervenant au cours de l'étape de chauffage sous atmosphère inerte. La distinction entre EC et OC dépend donc des conditions opératoires définies, en particulier celles relatives à la température de volatilisation. Par conséquent, des variations notables en EC et OC peuvent être observées d'un laboratoire à un autre si des méthodes différentes sont utilisées (Jacobson 2000, Turpin 2000).

La mesure du carbone organique et du carbone élémentaire fournit des résultats essentiels à la caractérisation de la fraction organique particulaire. La comparaison des rapports entre EC et OC (EC / OC) donne des indications quant aux sources de l'aérosol collecté. L'EC est nécessairement émis directement dans l'atmosphère, et l'OC peut être émis directement (aérosol organique primaire, POA) ou produit in-situ dans l'atmosphère par vieillissement ou formation de SOA (Jacobson 2000, Turpin 2000, Schauer 2003). Par conséquent, des rapports EC / OC forts indiquent une contribution importante des sources primaires d'aérosols (Ruellan 2001, Schauer 2003) et des rapports EC / OC faibles indiquent une contribution significative des SOA (Schauer 2003). Les différentes fractions d'OC et d'EC déterminées à différents paliers de température renseignent également les sources de l'aérosol, en particulier la combustion de bois, les émissions des moteurs diesel et la combustion de charbon (Cao 2005).

La mesure de la fraction d'OC soluble dans l'eau (WSOC) peut aussi être une source d'informations intéressante afin de caractériser l'aérosol (Fuzzi 2001, Ruellan 2001, Decesari 2006, Salma 2007). Les constituants de la WSOC sont par définition solubles dans l'eau et par conséquent à même de pénétrer facilement dans l'organisme. Aussi, une forte proportion en WSOC semble caractériser les aérosols naturels, les SOA, et les HULIS (Decesari 2006, Salma 2007). Les mesures des différentes fractions carbonées fournissent des données permettent éventuellement de différencier les émissions primaires des fractions secondaires d'aérosols dans l'atmosphère. Ces données demeurent cependant en partie qualitatives et apportent peu d'informations quant aux mécanismes réactionnels de vieillissement de l'aérosol et de formation des SOA. Elles constituent néanmoins des données de bases indispensables à toutes études sur la fraction carbonée de l'aérosol.

2.2. Mesure du carbone-14

La teneur en carbone-14 (^{14}C) dans les aérosols reflète l'âge de la source dont ils sont issus. Ainsi, la concentration en ^{14}C sera basse dans des aérosols majoritairement issus combustion de carburants fossiles qui sont exempts de ^{14}C en raison de son temps de demi-vie largement plus faible (5730 années) que l'âge des carburants fossiles. Au contraire, les aérosols plus majoritairement issus de la combustion de bois et du couvert végétal en général, présenteront des teneurs plus élevées en ^{14}C (Kaplan 1994, Jacobson 2000, Offenberg 2007, Baltensperger 2008). Les mesures de ^{14}C sont généralement combinées à des mesures d'OC et d'EC, afin de déterminer les fractions d'OC et d'EC ayant des origines fossiles (Gelencsér 2007, Szidat 2007). La mesure de ^{14}C est également très intéressante pour affiner et compléter les résultats obtenus par les modèles statistiques d'attribution de sources comme le modèle CMB (Chemical Mass Balance), ou ceux obtenus par les spectromètres de masse aérosol comme l'AMS (Aerodyne) dont les derniers algorithmes de déconvolution spectrale permettent de quantifier les contributions de certaines sources. Les informations obtenues par mesure de ^{14}C , en complément d'études CMB ou AMS, permettent par exemple de déterminer les origines du carbone secondaire dans les aérosols (Alfarra 2007, Ke 2007).

2.3. Traceurs moléculaires

Les techniques de spéciation moléculaire ont permis d'identifier des composés caractéristiques de certaines sources, appelés traceurs moléculaires (Simoneit 1985 & 2002, Schauer 1996). Même si l'analyse de traceurs moléculaires ne constitue pas une analyse globale à part entière, leur représentativité vis-à-vis d'un grand ensemble de molécules fait de leur étude une approche pouvant être considérée comme semi-globale. La principale utilisation de ces traceurs consiste à calculer, sur un site récepteur, la contribution des principales sources de l'aérosol organique. À cette fin, la principale approche développée depuis maintenant une dizaine d'années est l'approche CMB (Chemical Mass Balance, Schauer 1996, Ke 2007). Dans une telle approche, de simples équations de bilan de matière sont construites. La concentration des constituants d'un échantillon ambiant est décrite dans ces équations comme une combinaison linéaire des compositions chimiques relatives des sources primaires. Cette méthode repose sur l'hypothèse que les concentrations relatives des traceurs par rapport à l'OC par exemple, restent constantes, et ce depuis les sources d'émission jusqu'au site récepteur. Cette hypothèse est relativement bien vérifiée sur le jeu de traceurs habituellement considéré dans ces études. Néanmoins les récents travaux de Robinson *et al.* (Robinson 2007) ont montré que la dilution engendrée par le transport des masses d'air entre les sources et le site récepteur entraînait une volatilisation significative des composés initialement en phase particulaire, entraînant ainsi une modification des concentrations relatives en traceurs organiques. Ce phénomène était jusqu'alors négligé. Le principal inconvénient de cette technique est qu'elle est basée sur des composés primaires et donc que la restitution des sources ne porte que sur la fraction primaire. La fraction secondaire peut néanmoins être estimée par différence entre la concentration totale d'OC mesurée et celle reconstituée à partir des sources primaires. Récemment, une étude a utilisé quelques produits de transformation de 4 VOC majeurs pour déterminer les sources de SOA dans l'aérosol collecté sur un site récepteur, de manière un peu similaire aux modèles CMB (Lewandowski 2008). Des composés secondaires représentatifs des réactions de ces 4 VOC dans l'atmosphère ont été utilisés comme traceurs de ces sources de SOA. Rien n'exclut cependant qu'ils puissent être produits par d'autres composés ou être eux-mêmes partiellement émis par des sources primaires (Lewandowski 2008). L'intégration des SOA paraît essentielle dans ce type d'études, mais elle implique une adaptation des connaissances aux modèles CMB en simplifiant énormément les processus de formation des SOA.

2.4 Spectromètres de masse en ligne

Afin de pouvoir étudier les processus rapides de formation et de transformation de l'aérosol, et de s'affranchir des artefacts de collecte, des analyseurs en ligne de l'aérosol, basés sur la spectrométrie de masse, se sont développés ces 10 dernières années. Le principe général de ces instruments est le suivant, les particules sont d'abord introduites dans l'instrument puis vaporisées, le gaz résultant est ensuite ionisé et les ions sont analysés par spectrométrie de masse. Un grand nombre de combinaisons est alors possible pour assurer ces

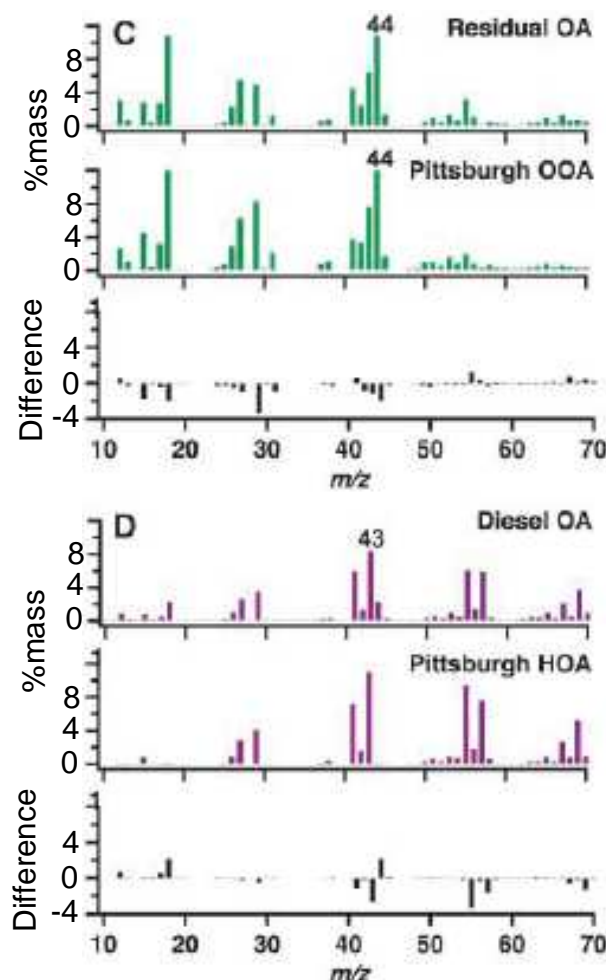


Figure I-2.5. Spectres AMS d'émissions diesel transformées par photooxydation dans une chambre de simulation atmosphérique, illustrant les similitudes avec un aérosol urbain de référence. Le spectre initial obtenu avant réaction (Diesel OA) est comparé à la composante HOA d'un aérosol urbain de référence (Pittsburgh HOA), et la fraction déconvoluée correspondant à la fraction après réaction (Residual OA) est comparée à la composante OOA de l'aérosol urbain de référence (Pittsburgh OOA). [source : Robinson 2007]

différentes étapes. Suess et Prather (Suess 1999) et plus récemment Sullivan et Prather (Sullivan 2005) ont recensé les principaux développements dans ce domaine. Nous ne nous intéresserons ici qu'au principal instrument commercial fédérant de nombreux laboratoires de recherche de part le monde, le spectromètre de masse aérosol (AMS, Aerodyne).

Les AMS fournissent une mesure en temps réel, quantitative et selon la taille des particules (10 - 1000nm), de la totalité de la composition chimique non-réfractaire de l'aérosol (Jayne 2000). Les analyses par AMS offrent ainsi un profil des rapports masse / charge (m/z) des ions détectés dans l'aérosol collecté. L'ionisation étant réalisée par impact électronique, la forte fragmentation empêche toute identification moléculaire. Néanmoins la très grande répétabilité de ce type d'ionisation permet l'utilisation de techniques de déconvolution spectrale à partir de profils types. Les premières déconvolutions spectrales ont permis de dissocier deux fractions. La première, dénommée HOA pour hydrocarbon-like organic aerosol, est représentative de la fraction primaire de la fraction organique, tandis que la seconde (OOA, oxygenated organic aerosol) est représentative de la fraction secondaire

(Zhang 2005). Aujourd'hui, les dernières applications de l'AMS montrent qu'il est possible de déconvoluer les spectres et de les diviser en 3 à 6 fractions caractéristiques et d'y attribuer certaines sources spécifiques comme la combustion de bois (Alfarra 2007, Lanz 2007 & 2008). L'AMS est en train de devenir un outil très puissant pour l'attribution des sources des aérosols, avec de plus une très grande résolution dans le temps (Baltensperger 2008) lui permettant également de se montrer particulièrement efficace dans l'étude de la réactivité atmosphérique (figure I-2.5). Selon les études réalisées avec l'AMS, les SOA constitueraient une part des aérosols bien plus importante que prévue, jusqu'à plus de 50% en masse (Bahreini 2005, Robinson 2007, Baltensperger 2008). Les informations relatives à la

composition chimique des aérosols obtenues grâce à l'AMS permettent d'étudier les grands aspects de la réactivité et de la composition des aérosols mais des études approfondies de la réactivité ou de la toxicité des aérosols nécessiteraient plus de connaissances sur leur nature chimique.

3. Analyse fonctionnelle

Dans les aérosols organiques, on compte principalement les fonctions chimiques hydroxyles ($R-OH$), carbonyles ($R-CO-R'$), carboxyliques ($R-COOH$), esters ($R-COOR'$), méthoxy ($R-OCH_3$), éthers ($R-O-R'$), nitros ($R-NO_2$), nitrates ($R-ONO_2$) et sulfates ($R-OSO_3$). D'autres fonctions chimiques ont aussi été détectées mais ont bénéficié de moins d'attention, comme les amines ($R-N(R')R''$), les amides ($R-CONH_2$), les cyanures ($R-CN$), ou les sulfones ($R-SO_2$). L'analyse fonctionnelle consiste à déterminer les quantités de fonctions chimiques dans un échantillon, se situant à l'interface entre spéciation moléculaire et analyse globale. Plusieurs travaux de synthèse relatives aux aérosols organiques pointent le fort potentiel des techniques d'analyse fonctionnelle pour contribuer à l'amélioration des connaissances de la POM (Jacobson 2000, Turpin 2000, Kanakidou 2005). Deux techniques analytiques existent à ce jour pour l'analyse fonctionnelle de la matière organique, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) et la résonance magnétique nucléaire (NMR).

3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) est la technique classique d'analyse fonctionnelle et a été utilisée à de nombreuses reprises pour caractériser la POM atmosphérique (Gordon 1988, Pickle 1990, Mylonas 1991, Blando 1998 & 2001, Garnes 2002, Maria 2002, Ghauch 2006, Reff 2007). Les bandes d'absorption dans l'infrarouge sont spécifiques des types de certaines liaisons chimiques, et donc des fonctions chimiques rencontrées dans l'échantillon.

Un spectre fournit une vision immédiate du contenu de l'aérosol en différentes fonctions chimiques, et la plupart d'entre elles peuvent être détectées par FT-IR, aliphatiques, aromatiques, carbonyles, hydroxyles, carboxyliques, nitros, nitrates, sulfates. Les spectres FT-IR sont ainsi longtemps restés la seule preuve de la présence des organonitrates (Mylonas 1991, Palen 1993, Garnes 2002) et

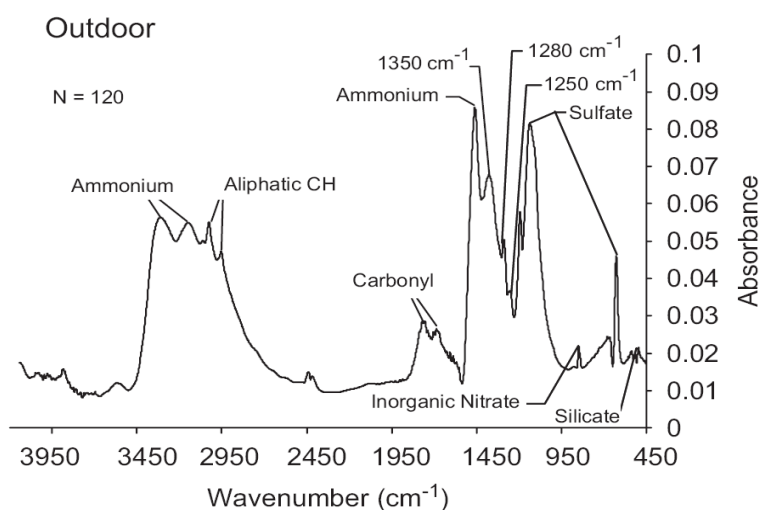


Figure I-2.6. Spectre infrarouge enregistré pour un aérosol urbain (Los Angeles, États-Unis). [source : Reff 2007]

des organosulfates (Blando 1998) dans la POM atmosphérique. Cette technique est non invasive, elle peut être appliquée sur le même échantillon sans traitement préalable et sans en altérer la nature (Ghauch 2006). Il est ainsi possible de réaliser d'autres analyses sur le même échantillon. La spectrométrie FT-IR en temps réel permet aussi un suivi de l'évolution des intensités des différentes bandes d'absorption, particulièrement intéressant dans le cadre d'études de la réactivité atmosphérique en chambre de simulation (Winterhalter 2000, Olariu 2002, Sullivan 2005, Karagulian 2008). Cependant, le champ d'application de la FT-IR adapté à la matière organique particulaire demeure encore qualitatif, ou semi-quantitatif. De nombreuses difficultés sont rencontrées en analyse FT-IR, empêchant d'atteindre la fiabilité nécessaire à l'analyse quantitative.

En effet, de nombreuses bandes d'absorption sont susceptibles de se recouvrir. Les ions nitrates (NO_3^-), sulfates (SO_4^{2-}) et ammonium (NH_4^+) très abondants dans l'aérosol produisent des bandes d'absorption très larges et intenses susceptibles d'interférer avec les mesures des fonctions chimiques recherchées (Chou 2005, Reff 2005 & 2007, Sax 2005). Le spectre infrarouge présenté en figure I-2.6 montre la résolution relativement faible obtenue en FT-IR et l'importance de l'impact potentiel des ions NH_4^+ en particulier sur la mesure de la fonction hydroxyle, dont la large bande d'absorption s'étend entre 3200 et 3600 cm^{-1} . L'eau peut également présenter deux bandes d'absorption dont l'une (3400 cm^{-1}) interdit pratiquement la détermination des fonctions hydroxyles (Ghauch 2006). La déconvolution des spectres FT-IR a permis quelques avancées pour identifier les différentes composantes des bandes d'absorption larges, notamment aux nombres d'onde compris entre 2800 et 3600 cm^{-1} , mais l'aspect quantitatif reste difficilement accessible (Holes 1997, Sax 2005). L'étalonnage est, en effet, classiquement effectué sur un seul composé considéré comme représentatif de toute une famille chimique, alors que l'absorptivité et même la position de la bande d'absorption sont très liées à la structure moléculaire. Dans le cas de l'analyse d'une matrice complexe contenant des milliers de composés telle que la POM atmosphérique, les approximations engendrées sont relativement importantes (Reff 2007). La présence d'HULIS apporte, de plus, un degré de complexité supplémentaire (Havers 1998, Graber 2006). Par conséquent, l'étude de plusieurs composés standards a été proposée dans plusieurs travaux. L'étalonnage est alors basé sur l'absorptivité moyenne des composés sélectionnés (Holes 1997, Reff 2005 & 2007, Sax 2005) ou sur l'absorptivité d'un mélange standard contenant 8 composés au maximum (Gordon 1988, Kaplan 1994). Les différences d'absorptivité dépassent parfois un facteur 10 selon les classes de composés considérées (Gordon 1988), alors que le nombre de composés standard étudiés reste faible et qu'ils sont généralement de structures relativement proches. Aussi, les acides carboxyliques sont particulièrement difficiles à différencier des composés carbonylés tels que les cétones et les aldéhydes (Kaplan 1994, Holes 1997, Reff 2005 & 2007). Enfin, l'analyse par FT-IR directement sur le filtre de collecte suppose que la distribution des composés à la surface du filtre soit homogène, or cette homogénéité est difficile à garantir (Blando 2001).

3.2. Résonance magnétique nucléaire

Les difficultés rencontrées en analyse fonctionnelle par FT-IR, notamment par rapport à l'aspect semi-quantitatif des mesures, ont conduit à expérimenter de nouvelles techniques pour l'analyse fonctionnelle de la matière organique, en particulier la résonance magnétique nucléaire (NMR). Dans un premier temps, la NMR du proton (H-NMR) a été utilisée pour la caractérisation qualitative des HULIS dans la POM (Havers 1998). Si l'identification d'une dizaine de composés a été effectuée par H-NMR (Decesari 2000, Suzuki 2001), c'est surtout comme alternative à la FT-IR pour la détermination de groupes fonctionnels dans la WSOC atmosphérique que cette technique s'est révélée intéressante (Decesari 2000). Les fonctions carboxyliques sont pour l'instant les seules à avoir pu être déterminées quantitativement par H-NMR, grâce à la dérivatisation des groupes carboxyliques en esters méthyliques. L'hydrogène échangeable, et indétectable par H-NMR, de la fonction carboxylique est transformé en un groupe ester méthylique parfaitement mesurable en H-NMR (Tagliavini 2006). Le principal avantage de la H-NMR est que l'aire des pics observés peut être à priori directement corrélée au nombre d'hydrogènes impliqués dans les fonctions carboxyliques estérifiées. Cependant, afin de comparer ces résultats aux mesures d'OC et de WSOC, les quantités molaires d'hydrogènes calculées doivent être converties en quantités molaires de carbone, impliquant que les rapports H / C soient connus à priori. Aussi, un faible signal dans la zone des déplacements chimiques (δ , ppm) des hydrogènes aromatiques est souvent observé et peut avoir deux significations : soit la quantité de cycles aromatiques est faible, soit les cycles aromatiques sont très substitués (Graber 2006). Il apparaît alors compliqué de fournir une concentration molaire en cycles aromatiques dans l'échantillon précise et fiable par cette méthode. Contrairement aux intensités mesurées en H-NMR, les δ sont relativement sensibles à différents facteurs, notamment la structure moléculaire, le pH et la matrice. Il en résulte des spectres complexes, présentant un grand nombre de pics et de larges portions non résolues, comme le montre la figure I-2.7. De l'aspect des spectres et de la variabilité des domaines d'intégration pour les différents types d'hydrogènes, l'exploitation des données H-NMR paraît laborieuse. Quoiqu'il en soit, ces travaux combinés à des études LC/MS ont grandement contribué à accroître les connaissances de la composition organique de la WSOC (Decesari 2006), démontrant le fort potentiel des méthodes d'analyse fonctionnelle comme alternatives ou en complément aux méthodes de spéciation moléculaire et d'analyse globale de la POM atmosphérique.

Aujourd'hui, la H-NMR ne semble pouvoir caractériser que les fonctions carboxyliques, même si des travaux concernant la détermination des fonctions carbonyles après dérivatisation sont en cours (Moretti 2007). Le fonctionnement de ce type d'instrument requiert la présence d'hydrogènes non-échangeables sur un atome de carbone situé à proximité de la fonction chimique recherchée. Par conséquent, si l'analyse fonctionnelles des acides carboxyliques, des composés carbonylés ou des hydroxyles est envisageable après dérivatisation, les fonctions azotées et soufrées (nitro, nitrate, sulfate) apparaît plus complexe,

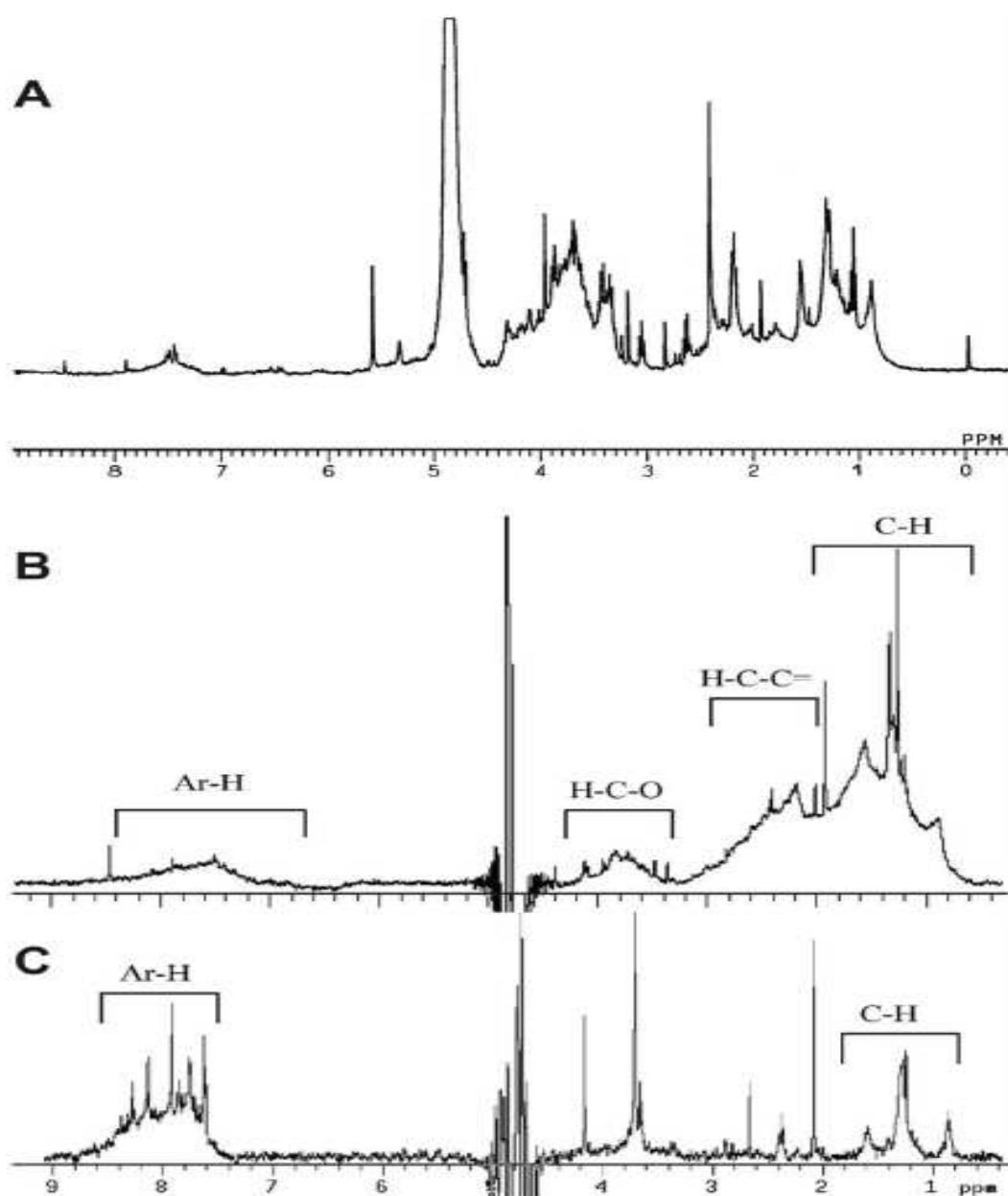


Figure I-2.7. Spectres H-NMR obtenus pour a) un extrait d'HULIS de l'échantillon NIST d'aérosol urbain (Havers 1998), b) la fraction polycarboxylique d'un aérosol collecté dans la vallée du Pô, Italie (Decesari 2002) et c) la fraction polycarboxylique d'un aérosol issu d'une expérience d'ozonolyse en chambre de simulation (Decesari 2002). [sources : Havers 1998, Decesari 2002, Graber 2006]

notamment parce qu'aucune méthode dérivatisation n'a été développée pour ces fonctions chimiques. Il est en revanche concevable dans un avenir plus ou moins proche d'effectuer des analyses fonctionnelles par NMR du carbone (^{13}C -NMR), voir de l'azote (^{15}N -NMR) ou d'autres éléments. Des équipes ont d'ailleurs déjà expérimenté les possibilités de la ^{13}C -NMR pour l'analyse fonctionnelle quantitative des fonctions carbonyles sans dérivatisation (Li 2004, Nelson 2005, Helfrich 2006). Mais aujourd'hui, les limites de détection relativement élevées obtenues en ^{13}C -NMR restreignent les applications environnementales aux échantillons de sols, ou à une analyse qualitative pour les échantillons atmosphériques (Li

2004). L'attribution d'une gamme de δ à une fonction chimique avec précision et fiabilité peut aussi s'avérer perturbée par des composés interférents et par la matrice (Nelson 2005).

3.3. Problématiques analytiques liées à la matrice POM

Les études récentes réalisées en GCxGC/MS estiment le nombre de composés organiques présents dans la POM à environ 10000 (Hamilton 2004). Ce nombre correspond approximativement au nombre de composés isolés par FTICR-MS dans un pétrole brut (Purcell 2006), or on peut estimer que le nombre de composés émis par la combustion de ce matériau est à priori plus important, comme cela a été montré lors d'une étude sur la combustion de bougies (Fine 1999). La POM atmosphérique serait donc composée d'au moins plusieurs dizaines de milliers de composés différents. Ce nombre est considérable lorsque l'on cherche à effectuer une analyse chimique, et c'est la principale problématique liée à l'analyse de la composition de la POM. D'un côté, il existe un très grand nombre d'isomères et de composés dont les structures moléculaires sont proches. D'autre part, la diversité des fonctions chimiques rencontrées, et les différences de tailles et de structures moléculaires sont tout aussi importantes. La séparation chromatographique, l'identification et la quantification de toutes les molécules est donc inenvisageable. La modélisation, quelque soit son objectif, ne peut pas non plus intégrer un tel niveau de complexité. Un grand nombre d'études s'est alors tourné vers des méthodes globales permettant de rendre compte de la totalité de l'aérosol, et de simplifier grandement les paramètres chimiques. Cette simplification conduit toutefois nécessairement à une perte d'information importante quant à la nature des composés présents. Même si cela pourrait potentiellement s'avérer acceptable dans le but d'attribuer les sources des aérosols, cette perte d'information semble trop importante si l'objectif est d'étudier la réactivité ou la toxicité des aérosols. Quoiqu'il en soit, la description de la POM atmosphérique à différents niveaux de complexité apparaît indispensable, quelque soit le but recherché. L'analyse fonctionnelle bénéficie ainsi d'une place privilégiée, se situant à un niveau de complexité intermédiaire entre la spéciation moléculaire et l'analyse globale telle que OC, EC ou WSOC. Malgré ses limitations reconnues, la FT-IR est longtemps restée la seule technique à avoir été expérimentée pour répondre à cette problématique. Enfin, si la NMR a permis de mieux connaître la fraction organique de la WSOC, elle a aussi souligné l'importance de l'étendue des travaux restant à accomplir pour l'analyse fonctionnelle de la POM atmosphérique.

PARTIE II

DEVELOPPEMENTS ANALYTIQUES

CHAPITRE 1

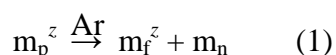
ANALYSE FONCTIONNELLE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE TANDEM



1. Spectrométrie de masse tandem

1.1. Principe de la spectrométrie de masse tandem

La spectrométrie de masse tandem (MS/MS) et son utilisation dans la chimie organique est apparue dans les années 60 (Jennings 1968). Le développement d'instruments variés éventuellement couplés à la chromatographie a conduit dans les années 70 et 80 à une multiplication des domaines d'applications de la spectrométrie de masse tandem, en particulier dans les sciences du vivant (Niessen 2000a, Dass 2007). Ces instruments sont constitués d'une source d'ionisation suivie de deux analyseurs de masse séparés par une zone de réaction. Le premier analyseur sépare les ions formés dans la source d'ionisation selon leurs rapports masse /charge (m/z). Ces ions sont ensuite fragmentés dans la zone de réaction et les fragments résultants, s'ils sont chargés, sont séparés dans le second analyseur de masse. Enfin, les ions sont détectés par un multiplicateur d'électrons comme pour des spectromètres de masse conventionnels. La réaction mise en jeu entre les deux analyseurs s'écrit toujours de la façon suivante :



où m_p est l'ion précurseur (ou ion parent) sélectionné par le premier analyseur, m_f l'ion fils (ou ion produit) mesuré par le second analyseur et m_n le (ou les) fragment neutre, qui faute de charge est perdu dans la zone de réaction. La valeur z représente la charge portée par les ions. La fragmentation de l'ion précurseur est classiquement induite par collision (collision induced dissociation, CID), où m_p entre en collision avec un atome neutre (généralement d'argon, noté Ar dans l'équation (1), ou d'hélium). Le surplus d'énergie est évacué par la fragmentation de m_p en m_f et m_n .

1.2. Modes de balayage

La configuration des spectromètres de masse tandem permet de réaliser 4 types d'expériences (Schwartz 1990), appelées modes de balayage (figure II-1.1) :

- *Mode de balayage des ions fils (daughter ion scanning, mode DAU)*. Dans ce mode, le premier analyseur (Q1) ne sélectionne qu'un seul rapport m/z (figure II-1.1-a). Ces ions sont fragmentés dans la zone de collision et les ions fils résultants sont analysés par le second analyseur (Q3). Les spectres de masse ainsi obtenus donnent accès à des informations structurales sur l'ion précurseur, souvent l'ion moléculaire en ionisation chimique. Cette technique est donc adaptée à l'identification moléculaire. Sa fiabilité est optimale sur des mélanges simples ou couplée à une séparation chromatographique pour les mélanges complexes. De plus, ce mode sert souvent de préalable à l'analyse en mode SRM, PAR et NL (modes de balayage par suivi d'une réaction, des ions précurseurs et par perte de neutre, respectivement).
- *Mode de balayage par suivi d'une ou plusieurs réactions (single / multiple reaction monitoring, mode SRM / MRM)*. Les deux analyseurs autorisent le passage d'un seul ion (figure II-1.1-b). Ce mode de balayage permet le suivi d'une réaction au sein de la cellule

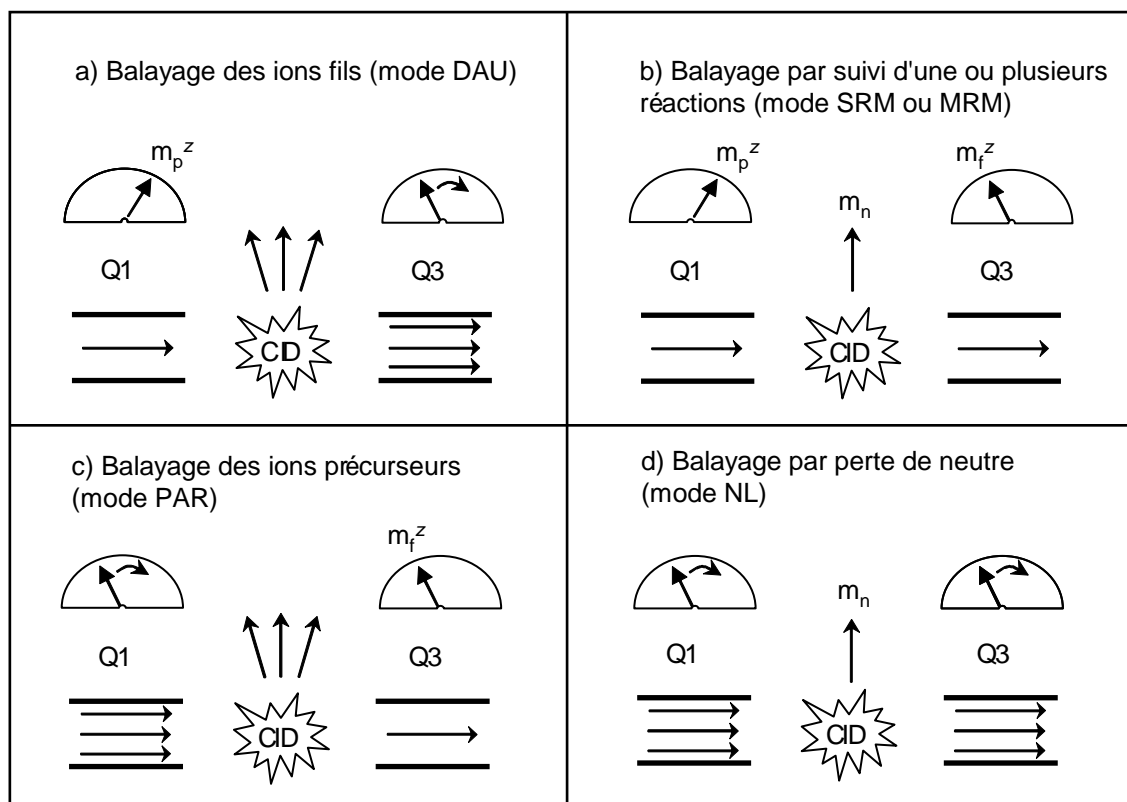


Figure II-1.1. Les différents modes d'analyse offerts par la spectrométrie de masse tandem (MS/MS).

de collision en fonction des paramètres fixés. Il permet notamment d'abaisser les limites de détection en minimisant considérablement le bruit de fond. Pour appliquer ce mode de balayage, l'ion précurseur et l'ion fils du composé d'intérêt doivent toutefois être connus au préalable. Ce mode est majoritairement, précédé d'une séparation chromatographique, dans le cadre d'analyse de molécules ciblées dans une matrice complexe.

- *Mode de balayage des ions précurseurs (precursor ion scanning, mode PAR).* Avec ce mode le premier analyseur (Q1) n'effectue aucune sélection mais réalise un balayage sur toute la gamme de masse. Tous les ions parents pénètrent successivement dans la cellule de collision où ils sont fragmentés. Le second analyseur (Q3) joue alors le rôle de filtre en n'autorisant le passage d'un seul ion fils (figure II-1.1-c). Ce mode permet donc de sélectionner dans un échantillon l'ensemble des ions précurseurs produisant le même ion fils.
- *Mode de balayage par perte de neutre (constant neutral loss scanning, mode NL).* Dans ce mode, aucun des deux analyseurs ne fait de sélection sur un ion particulier, mais ils opèrent avec un décalage de masse de telle sorte que la différence de m/z entre l'ion sélectionné par le premier analyseur (Q1) et l'ion sélectionné par le second analyseur (Q3) soit toujours égale (figure II-1.1-d). Les deux analyseurs de masse sont ainsi déphasés d'une valeur de masse m_n définie par l'utilisateur. Dans ce mode, seuls les ions précurseurs ayant perdu un fragment neutre de masse m_n dans la cellule de collision

atteindront le détecteur. Comme dans le mode PAR, ce mode permet de sélectionner dans un échantillon l'ensemble des ions précurseurs produisant le même fragment neutre.

Les modes de balayage disponibles en MS/MS permettent donc d'obtenir : i) des informations structurales (mode DAU), ii) d'abaisser significativement les limites de détection en minimisant le bruit de fond (tous les modes, mais les modes SRM et MRM encore davantage), iii) de trier les ions en fonction des fragments qu'ils produisent dans la cellule de collision (modes PAR et NL).

1.3. Analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem

Les fonctions chimiques produisent généralement des ions qui leur sont caractéristiques. Les modes PAR et NL, de part leur rôle de filtre, apparaissent donc très intéressants pour développer des méthodes d'analyse fonctionnelle. En effet, si une fonction chimique donnée produit un fragment neutre ou un ion fils particulier quelque soit la structure moléculaire du composé portant la fonction chimique considérée, alors la mesure des intensités des ions précurseurs à ce fragment doit permettre de déterminer quantitativement le nombre de fonctions chimiques dans l'échantillon. Par la lecture du spectre PAR ou NL des ions précurseurs, il est également possible d'obtenir une distribution apparente des masses molaires des composés portant la fonction étudiée dans l'échantillon. Enfin ce principe est théoriquement applicable à toutes les fonctions chimiques à condition qu'elles produisent un fragment neutre ou un ion fils caractéristique.

Ces trois aspects, mesure quantitative, distribution apparente des masses molaires des composés portant la fonction chimique étudiée, et applicabilité à toutes les fonctions chimiques, constituent des avantages importants par rapport à ce qu'offrent les techniques d'analyse fonctionnelle par FT-IR et NMR. Cependant, si les modes DAU et SRM / MRM sont disponibles sur tous les types d'appareils MS/MS, seuls les spectromètres de masse tandem constitués de deux analyseurs séparés dans l'espace (à l'exception des couplages quadripôle - temps de vol, q-TOF), c'est-à-dire les spectromètres de masse de géométrie triple quadripolaire (QqQ), permettent d'accéder aux modes PAR et NL (Dass 2007). Les spectromètres de masse à secteur magnétique ne sont pas pris en considération ici au vu de leur coût d'achat élevé, de la complexité de leur mise en place et de leur efficacité limitée lorsqu'ils sont configurés en spectrométrie de masse tandem. Aussi, les analyseurs q-TOF ne permettent pas d'accéder directement aux modes PAR et NL, mais par reconstitution des spectres par le logiciel d'acquisition, ce qui entraîne des interférences, et un bruit de fond potentiellement élevés et éventuellement une moindre fiabilité.

1.4. Spectromètre de masse à géométrie triple quadripolaire

Les principaux inconvénients des analyseurs à filtres quadripolaires sont leur faible résolution pour la mesure de la masse ($\Delta m/z = 0,1$ amu dans le meilleur des cas) et leur capacité à analyser des ions sur un domaine de m/z relativement réduit ($< 4\,000$ amu). Néanmoins, dans le cadre d'une analyse fonctionnelle de la fraction organique de l'aérosol

atmosphérique, les objectifs ne sont ni de déterminer précisément les masses des composés détectés ni d'identifier les composants de l'échantillon et les composés cibles n'ont que marginalement des masses supérieures à 1 000 amu. Ces inconvénients peuvent donc être négligés dans une certaine mesure.

D'un autre côté, les spectromètres de masse de type QqQ ont l'avantage d'effectuer un balayage rapide de la totalité du domaine de m/z (< 1 sec / 1 000 amu) et offrent une bonne sensibilité. La durée du balayage a également été optimisée et les résultats montrent qu'un temps de balayage de 2 secondes était un bon compromis entre sensibilité et résolution temporelle de l'acquisition (Annexe II-1.1). Les appareils de type QqQ utilisés en mode de balayage PAR ou NL apparaissent donc parfaitement adaptés à la détermination quantitative des fonctions chimiques dans les échantillons de POM atmosphérique.

2. Source d'ionisation

2.1. Choix de la source d'ionisation

L'analyse des ions par MS/MS nécessite l'ionisation préalable des composés. Il existe différentes sources d'ionisation en fonction des analytes étudiés et du type d'analyse souhaités. Afin de réaliser une analyse par MS/MS et de produire des ions caractéristiques des fonctions chimiques recherchées par fragmentation dans la cellule de collision, il est impératif d'opter pour une technique d'ionisation douce minimisant la fragmentation dans la source d'ionisation. On peut séparer les méthodes d'ionisation en trois grandes catégories (Dass 2007).

- *En phase gazeuse* : Les deux principaux types d'ionisation en phase gazeuse sont l'impact électronique (electronic impact, EI) et l'ionisation chimique (chemical ionization, CI). La première est une technique d'ionisation forte où les molécules subissent une fragmentation importante. Cette ionisation est la plus répandue, particulièrement dans les couplages GC/MS. En CI, mise au point dans les années 60 (Munson 1968), l'ionisation s'effectue en deux étapes. Un gaz réactif est d'abord ionisé par impact électronique et les ions obtenus sont ensuite utilisés pour ioniser par réaction chimique les molécules d'intérêts. Beaucoup plus douce, l'ionisation chimique est le type d'ionisation recherché ici, puisqu'elle permet d'ioniser les composés d'intérêt sans les fragmenter.
- *En phase solide* : Parmi les différentes sources d'ionisation en phase solide, l'ionisation/désorption laser assistée par une matrice (MALDI) bénéficie d'une grande popularité depuis qu'elle a été mise au point (Karas 1988, Tanaka 1988), car elle a permis l'application à grande échelle de la spectrométrie de masse aux molécules de grandes masses moléculaires, en particulier les bio-polymères. Comme d'autres techniques d'ionisation en phase solide, l'ionisation par MALDI nécessite l'utilisation d'une matrice solide pour déposer l'échantillon ce qui a pour effet d'augmenter le bruit de fond et de diminuer la sensibilité de l'appareil. De plus, l'application de cette

technique aux molécules de petites masses est encore en cours de développement (Dass 2007). Son application à l'analyse de composés dans des matrices atmosphériques reste donc limitée.

- *En phase liquide* : Parmi les nombreuses techniques d'ionisation en phase liquide, les principales sont l'ionisation chimique à pression atmosphérique (atmospheric pressure chemical ionization, APCI), l'électrospray (electrospray ionization, ESI), l'ionisation photochimique à pression atmosphérique (atmospheric pressure photoionisation, APPI), et l'ionisation à désorption de champ (field desorption, FD) et le bombardement d'atomes rapides (fast atom bombardment, FAB) (Dass 2007, Niessen 2000b, Rouessac 2007). L'ionisation par FAB fournit une énergie relativement importante et entraîne souvent une première fragmentation, elle requiert de plus l'utilisation d'une matrice particulière. L'ionisation FD est plus délicate à utiliser que les autres techniques fonctionnant à pression atmosphérique, notamment car la déposition de l'échantillon sur les électrodes est difficile à réaliser de manière automatisée. Les trois sources d'ionisation à pression atmosphérique (APCI, ESI et APPI) permettent d'injecter directement l'échantillon liquide dans le spectromètre sans aucun intermédiaire, et possèdent les avantages d'une ionisation douce présentés plus haut pour l'ionisation chimique en phase gazeuse. Schématiquement, l'ESI est mieux adaptée aux composés polaires et ioniques (Fenn 1989), la source APCI permet d'étendre l'ionisation aux composés peu polaires (Caroll 1975, Niessen 1995), thermolabiles et de masses moléculaires inférieures à 1 500 amu. Enfin, la source APPI récemment mise au point, permet l'ionisation des composés peu polaires et apolaires (Purcell 2006, Robb 2000) (figure II-1.2). Les sources APPI et APCI ont fait l'objet d'une étude comparative (Kauppila 2004) qui a montré une légère amélioration de la sensibilité, sur quelques composés et limitée à moins d'un ordre de grandeur, en faveur de l'APPI.

La CI en phase gazeuse n'est pas adaptée à une analyse fonctionnelle de la POM atmosphérique, car ce mode d'ionisation sous vide impose l'injection de petits volumes d'échantillons en phase gazeuse, et est par conséquent généralement couplée à des

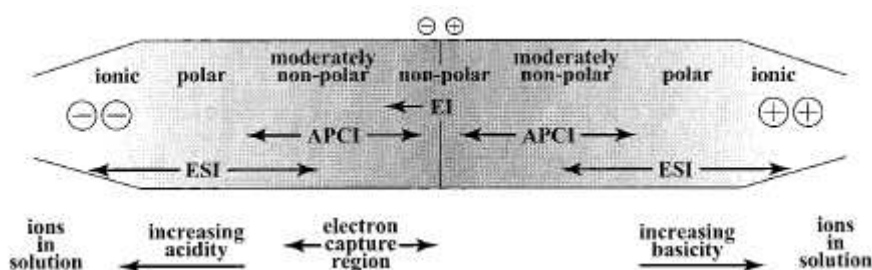


Figure II-1.2. Domaines d'ionisation les plus efficaces selon la polarité pour les ionisations par EI, ESI et APCI.. [source : Thurman 2001]

chromatographes en phase gazeuse (GC). L'ionisation par FD en phase liquide a l'inconvénient majeur de ne pas permettre l'automatisation des injections. Les trois modes d'ionisation à pression atmosphérique (APCI, ESI et APPI) ne présentent pas, à priori, d'incompatibilité avec l'analyse fonctionnelle. Le laboratoire dispose des sources d'ionisation ESI et APCI. La source APCI a été préférée à la source ESI pour 3 raisons majeures : i) elle est efficace sur un large domaine de polarité des molécules, ii) les phénomènes de clusterisation (formation d'adduits ioniques molécule - solvant ou molécule - molécule) sont plus limités qu'avec une source ESI, iii) les phénomènes de suppression ionique, principalement induits par des effets de matrice et de compétition à l'ionisation, se font également moins ressentir dans une chambre APCI que dans une chambre ESI (Bruins 1999, King 2000, Schuhmacher 2003).

2.2. Fonctionnement de la source APCI

Une coupe de la source APCI utilisée lors de ces travaux est présentée dans la figure II-1.3. Les analytes sont injectés en phase liquide dans le bloc APCI, et nébulisés dans un tube de quartz par un gaz de nébulisation porté à haute température, entre 300 et 500°C. La nature du gaz de nébulisation dépend de la polarité d'ionisation recherchée, c'est le diazote (N_2) en ionisation positive et de l'air en ionisation négative. Le mélange nébulisé est constitué du gaz de nébulisation, du solvant et des analytes. Ce mélange est dirigé vers une aiguille produisant une décharge corona. Il est communément admis que le gaz de nébulisation, N_2 , produit les ions radicalaires N_2^+ , N_4^+ en mode positif et l'oxygène de l'air (O_2) produit les ions radicalaire O^- et O_2^- en mode négatif, lorsqu'il entre en contact avec les électrons produits par l'aiguille corona. Une succession de réactions de transferts de charges et de transferts de

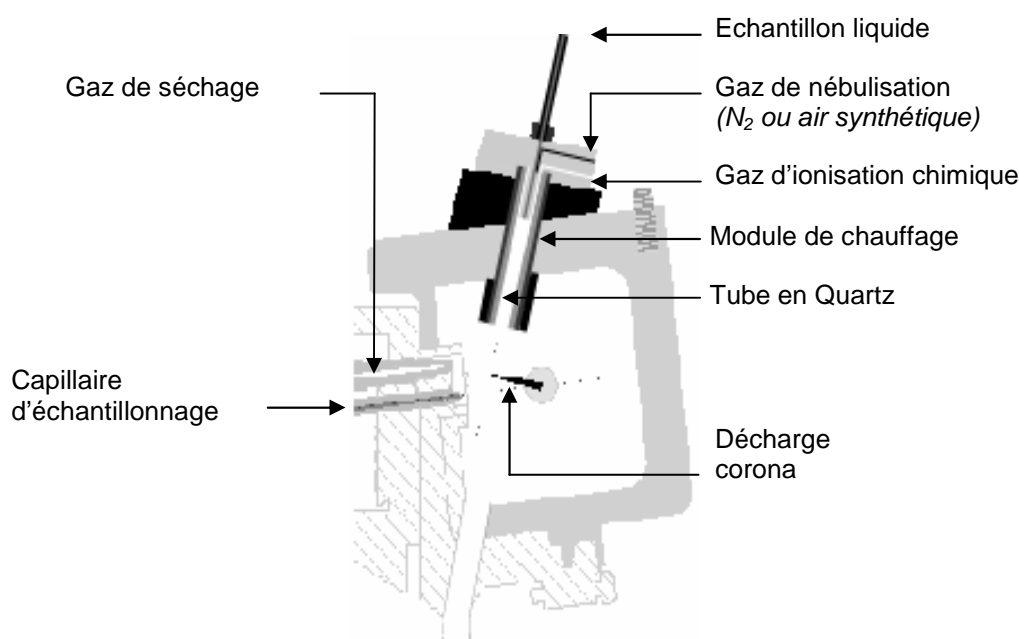


Figure II-1.3. Vue en coupe d'une source de la source d'ionisation APCI utilisée. [source : Eyglunent 2008]

protons ont alors lieu entre ces ions et les molécules de solvant (notées ici S), pour produire des cluster chargé positivement $[S+H]^+(S)_n$ ou négativement $S^-(S)_n$ et $[S-H]^-(S)_n$ selon le gaz ionisant utilisé. Enfin, l'ionisation des analytes (notés ici M) s'effectue par transfert de proton entre les molécules de solvant ionisées et les analytes pour former des ions $[M+H]^+$ en mode positif et par transfert de charge et par transfert de proton des ions M^- et $[M-H]^-$ en mode négatif. Les ions formés sont alors dirigés vers le spectromètre de masse grâce à des lentilles électromagnétiques (Dass 2007, Niessen 2000b, Rouessac 2007). Des exemples de spectres obtenus en mode MS simple sont présentés sur la figure II-1.4, ils illustrent la faible fragmentation ayant lieu lors de l'ionisation par APCI et la prépondérance de l'ion moléculaire dans la plupart des cas.

2.3. Solvants d'ionisation

Le solvant joue un rôle d'intermédiaire entre les ions primaires formés dans la source par ionisation du gaz de nébulisation et les molécules que l'on cherche à ioniser, c'est pourquoi la nature du solvant utilisé est prépondérante. Il est de préférence protique pour favoriser les transferts de proton, et doté d'une affinité protonique adaptée aux besoins de l'analyse. Les solvants les plus couramment utilisés en ionisation APCI sont l'eau, le méthanol et l'acétonitrile (ACN), quelque soit la polarité de l'ionisation (ionisation positive ou négative). Le méthanol a été utilisé pour les premières mises au point, car c'est un solvant plus efficace que l'eau et l'ACN pour les composés étudiés. Par la suite, l'optimisation des méthodes d'analyse et de préparation des échantillons apportera plus d'informations permettant un choix définitif du solvant à utiliser.

2.4. Efficacité d'ionisation

L'efficacité d'ionisation est d'une importance capitale en spectrométrie de masse car elle garantit la sensibilité et la fiabilité des mesures. Les mécanismes d'ionisation en source APCI sont des réactions de transfert de proton ou de charge entre les molécules de solvant et les analytes peuvent s'apparenter à des réactions chimiques en phase gazeuse (Sunner 1988). L'efficacité d'ionisation dépendra de la nature du solvant et du débit auquel il est délivré dans la source, mais aussi de la nature des composés étudiés, de leurs concentrations et de la

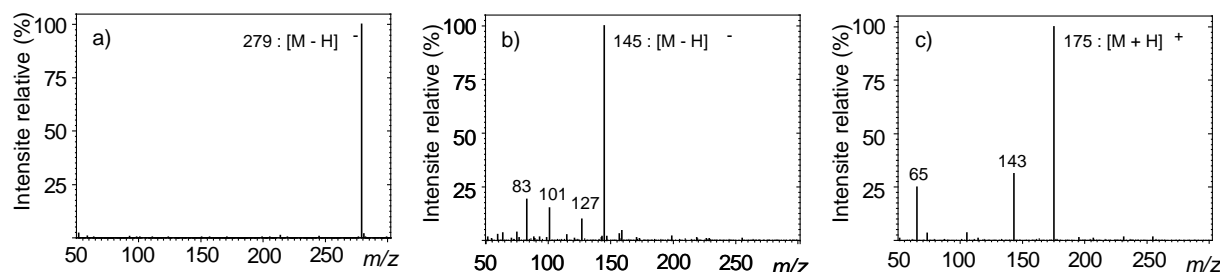


Figure II-1.4. Spectres en mode MS simple pour a) l'acide linoléique à 0,1 mM dans le méthanol en ionisation négative, b) l'acide hexanedioïque à 0,1 mM dans le méthanol en ionisation négative, et c) le diméthyl hexanedioate à 0,5 mM dans le méthanol en ionisation positive. Dans ce dernier spectre, l'ion m/z 65 correspond au dimère de méthanol protoné.

matrice dans laquelle ils sont analysés. Les effets induits par ces paramètres sur l'efficacité d'ionisation sont généralement regroupés sous l'appellation « suppression ionique » (ion suppression) dans la littérature (Liang 2003, Schuhmacher 2003, Kloepper 2005, Zhao 2008). Au vu de l'impact potentiel de l'efficacité d'ionisation sur la précision et la robustesse des mesures, ce phénomène est discuté en détails dans un chapitre consacré (Partie II, Chapitre 5) et lors de l'application des méthodes développées sur des échantillons réels de POM atmosphérique (Partie III).

3. Conclusion

La combinaison d'une ionisation douce et d'une énergie de fragmentation relativement faible permet d'étudier les quelques fragments majeurs obtenus pour les composés étudiés. Ces fragments sont généralement associés aux groupes fonctionnels présents sur les molécules ionisées, et comportant un ou plusieurs hétéroatome Y (O, N, S principalement). Les énergies de liaisons C-C sont affaiblies lorsque ces liaisons sont situées à proximité d'un groupe fonctionnel, et les liaisons C-Y sont aussi généralement plus faibles que les liaisons C-C. La fragmentation à proximité ou à l'intérieur d'un groupe fonctionnel est donc favorisée. De plus, l'ionisation chimique conduit aussi principalement à une ionisation sur les groupes fonctionnels, favorisant d'autant plus la fragmentation sur ces sites. Il en résulte une fragmentation relativement caractéristique des groupes fonctionnels présents sur la molécule analysée.

D'autre part, la configuration en tandem dans l'espace des spectromètres de masse de type QqQ autorise le suivi d'un fragment en particulier, par l'application des modes de balayage PAR et NL. Par conséquent, le suivi d'un fragment exclusivement caractéristique de la fonction chimique recherchée permet une analyse de type fonctionnelle par APCI-MS/MS. Cette spécificité du fragment à la fonction chimique étudiée est un point essentiel de l'analyse fonctionnelle par MS/MS. Si théoriquement toutes les fonctions peuvent être déterminées par cette méthode, le fait que différentes fonctions chimiques produisent les mêmes fragments en limite l'applicabilité directe. Cependant, cet inconvénient peut être surmonté par la dérivation de la fonction chimique étudiée, en la transformant en un groupe fonctionnel dont la fragmentation lui est spécifique. L'autre principal point limitant est la forte variabilité des efficacités de fragmentation et d'ionisation selon la structure des molécules. Deux composés portant la même fonction chimique peuvent avoir une efficacité d'ionisation ou de fragmentation du groupe fonctionnel étudié très différentes selon leur structure, induisant des fortes erreurs potentielles quant à l'aspect quantitatif. L'étude statistique d'un grand nombre de composés, et de mélanges de composés permet toutefois d'avoir une estimation de l'erreur analytique induite dans la quantification.

L'analyse fonctionnelle par APCI-MS/MS apparaît théoriquement accessible, et de manière quantitative. Comme dans toutes les méthodes d'analyse chimique, certaines sources d'erreurs existent. Pour l'analyse fonctionnelle en spectrométrie de masse tandem, celles-ci sont principalement liées à la spécificité des fragmentations et à l'éventuelle hétérogénéité des

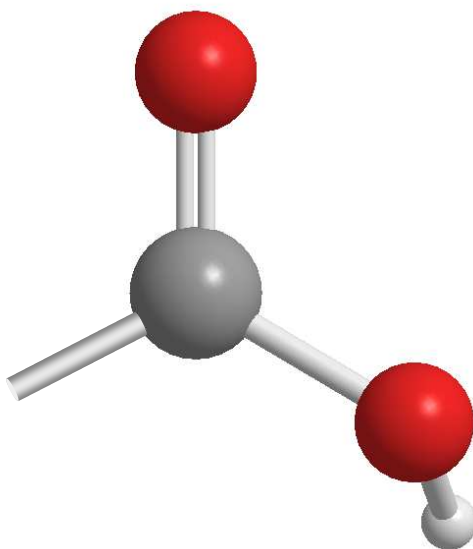
réponses en fonction des structures moléculaires, et elles ont par conséquent fait l'objet d'une grande attention lors du développement des méthodes d'analyse fonctionnelles.

4. Annexe relative à ce chapitre

Annexe II-1.1. Optimisation du temps de balayage

CHAPITRE 2

FONCTION CARBOXYLIQUE



RÉSUMÉ DE L'ARTICLE A

“Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry”

1. Introduction

La fonction carboxylique (R-COOH) est connue pour être la plus représentée dans la matière organique particulaire (POM) atmosphérique (Rogge 1993, Kaplan 1994, Gogou 1998, Schauer 1999a&b, Schauer 2001, Schauer 2002, Pio 2001a, Matta 2003, Gao 2004, He 2004, Yassaa 2005, Mircea 2005, Decesari 2006). Les acides carboxyliques sont présents dans les aérosols primaires comme dans les aérosols secondaires. Déterminer quantitativement la concentration totale en fonctions carboxyliques dans un aérosol permettrait, par exemple, de renseigner sur l'état d'oxydation, le vieillissement, l'hygroscopicité (Mircea 2005) et éventuellement les sources d'un aérosol. Cette approche d'analyse fonctionnelle constitue également une voie intéressante pour contraindre les modèles de formation et d'évolution de l'aérosol atmosphérique.

L'analyse fonctionnelle est historiquement réalisée par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) (Palen 1993, Holes 1997, Maria 2002), ou plus récemment par résonance magnétique nucléaire du proton (H-NMR) (Decesari 2000, Tagliavini 2006). Cependant, dans la plupart des cas, la FT-IR ne permet pas de différencier les acides carboxyliques des aldéhydes et des cétones (Holes 1997, Reff 2007, Maria 2002) et fournit au mieux des résultats semi-quantitatifs (Palen 1993, Maria 2002). En H-NMR l'intensité du signal est directement liée au nombre de carbones porteurs de la fonction carboxylique, fournissant a priori des résultats quantitatifs (Decesari 2000, Suzuki 2001, Tagliavini 2006). Cependant, l'attribution du signal spécifiquement aux acides carboxyliques est difficile à garantir (Havers 1998). Le déplacement chimique (δ , ppm) du signal correspondant aux acides carboxyliques dépend en effet de l'ensemble de la structure de la molécule étudiée et peut se révéler très variable (Suzuki 2001). À notre connaissance, l'étude de mélanges contenant un grand nombre de composés standards n'a pas été réalisée en H-NMR.

La spectrométrie de masse tandem n'avait jamais été utilisée pour réaliser l'analyse fonctionnelle des acides carboxyliques. Nous avons développé ce type de méthode d'analyse dans le but de surmonter les inconvénients présentés par les techniques FT-IR et H-NMR et dans l'espoir d'ouvrir de nouvelles perspectives dans l'étude de la POM atmosphérique.

2. Choix de la méthode d'analyse

2.1. Fragments caractéristiques

Afin d'identifier un fragment neutre caractéristique des acides carboxyliques, les fragmentations d'un grand nombre d'acides carboxyliques de structure moléculaires différentes ont été étudiés (tableau II-2.1). Ces fragmentations ont été obtenues en modes

Tableau II-2.1. Liste des pertes de fragments neutres pour 27 composés en mode d'ionisation négatif, 11 en mode d'ionisation positif, 10 en mode d'ionisation positif après méthylation (BF₃/méthanol, 14 % v/v) des fonctions carboxyliques et 9 en mode d'ionisation positif après silylation (BSTFA) des fonctions carboxyliques.

#	Composé	Fragments Neutres			
		(-)MS ²	(+)MS ²	(+)MS ² après méthylation	(+)MS ² après silylation
Acides Alcanoïques					
Ac1	Butanoïque	Ø	-	-	-
Ac2	Hexanoïque	Ø	-	-	-
Ac3	2-ethylhexanoïque	Ø	Pas ionisé	-	-
Ac4	Nonanoïque	Ø	Pas ionisé	Ø	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ O
Ac5	Dodecanoïque	Ø	Pas ionisé	Ø	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ O
Acides Alcénioïques					
Ac7	trans-2-hexenoïque	CO ₂	-	-	-
Ac8	trans-3-hexenoïque	CO ₂	-	-	-
Ac9	5-hexenoïque	Ø	H ₂ O ; H ₂ O+CO	CH ₃ OH ; CH ₃ OH+CO	Ø
Phényl-Acides					
Ac11	6-phenylhexanoïque	Ø	H ₂ O ; 2*H ₂ O ; C ₅ H ₁₀ COOH (100amu)	CH ₃ OH ; CH ₃ OH+H ₂ O ; C ₅ H ₁₀ COOCH ₃ (114amu)	2*(CH ₃) ₃ SiOH
Ac12	2-phenylbutanoïque	CO ₂	-	-	-
Ac13	3-phenylpentanedioïque	CO ₂ ; 2*CO ₂	-	-	-
Ac14	Benzoïque	CO ₂	Ø	Très mal ionisé	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ O
Ac15	Phtalique	2*CO ₂	H ₂ O ; H ₂ O+CO	CH ₃ OH ; 2*CH ₃ OH	Ø
Di-Acides					
Ac16	Pentanedioïque	CO ₂ ; H ₂ O ; CO ₂ +H ₂ O	-	-	-
Ac17	Hexanedioïque	CO ₂ ; H ₂ O ; CO ₂ +H ₂ O	H ₂ O ; 2*H ₂ O ; H ₂ O+CO ; 2*H ₂ O+CO ; 2*H ₂ O+2*CO	CH ₃ OH ; 2*CH ₃ OH ; CH ₃ OH+CO ; 2*CH ₃ OH+CO	[(CH ₃) ₃ Si] ₂ O ; [(CH ₃) ₃ Si] ₂ O+ (CH ₃) ₃ SiOH
Ac18	Nonanedioïque	CO ₂ +H ₂ O ; CO ₂ +H ₂ O+CO	H ₂ O ; 2*H ₂ O+CO ; 2*H ₂ O+2*CO	CH ₃ OH ; CH ₃ OH+CO ; 2*CH ₃ OH+2*CO	-
Oxo-Acides					
Kac19	6-oxoheptanoïque	CO ₂ ; H ₂ O ; H ₂ O+CH ₃ OH	H ₂ O ; H ₂ O+CO ; H ₂ O+2*CO	CH ₃ OH ; CH ₃ OH+H ₂ O ; CH ₃ OH+H ₂ O+CO	(CH ₃) ₃ SiOH
Kac21	2-oxobutanoïque	Ø	-	-	-
Kac22	4-oxoheptanedioïque	CO ₂ ; 2*CO ₂ ; H ₂ O ; 2*H ₂ O ; CO ₂ +H ₂ O	-	-	-
Kac23	2-oxopentanedioïque	CO ₂ ; 2*CO ₂	-	-	-
Hydroxy-Acides					
Ac24	8-hydroxyoctanoïque	H ₂ O+CO	H ₂ O ; 2*H ₂ O ; 2*H ₂ O+CO	CH ₃ OH ; CH ₃ OH+H ₂ O ; CH ₃ OH+H ₂ O+CO	(CH ₃) ₃ SiOH ; 2*(CH ₃) ₃ SiOH
Ac25	2-hydroxyhexanoïque	H ₂ O+CO	-	-	-
Ac26	2-hydroxybutanedioïque	H ₂ O ; CO ₂ +H ₂ O	-	-	-
Autres Acides					
Ac27	Hexanedioïque monomethyl ester	CH ₃ OH ; CO ₂ +CH ₃ OH	-	-	-
Ac28	6-nitrohexanoïque	CO ₂ ; HNO ₂ ; C ₆ H ₁₁ COOH	-	-	-
Ac29	6-aminohexanoïque	Ø	-	-	-
Ø, aucun fragment observé. -, composé non testé.					

Ø, aucun fragment observé. -, composé non testé.

d'ionisation négative ou positive, avec ou sans dérivatisation préalable permettant éventuellement d'améliorer les efficacités d'ionisation, de fragmentation ou la spécificité des fragments. Deux méthodes de dérivation ont été testées, la méthylation par le trifluorure de bore (BF₃) dans le méthanol (Metcalf 1961, Rotzsche 1991, Jaoui 2004) et la silylation par un mélange de N,O-bis(triméthylsilyl) trifluoroacétamide (BSTFA) et triméthylchlorosilane (TMCS, 10 %) (Little 1999). Dans ces conditions les principaux fragments neutres obtenus

sont, CO_2 en mode négatif, H_2O en mode positif, CH_3OH en mode positif après méthylation, et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ en mode positif après silylation.

La perte du fragment H_2O en mode positif est fréquente lors de la fragmentation des fonctions hydroxyles et carbonyles et ne peut donc pas être considérée comme caractéristique de la fonction carboxylique. De même la perte du fragment $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ intervient lors de la fragmentation de composés portant une fonction hydroxyle, s'ils ont subi une silylation. Dans des matrices complexes, le signal issu de la perte du neutre $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$ correspondra donc à la somme des fonctions carboxyliques et hydroxyles. L'étude de ces fragments neutres (H_2O et $(\text{CH}_3)_3\text{SiOH}$) a donc été abandonnée, ainsi que la perte du fragment $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ qui n'est obtenu qu'avec un nombre limité d'acides carboxyliques. Notre attention s'est alors focalisée sur la perte du fragment CO_2 (44 amu) en ionisation négative (NL 44) et du fragment CH_3OH (32 amu, NL 32) en ionisation positive après méthylation des fonctions carboxyliques.

Il est important de noter que cette méthylation implique l'injection du catalyseur de réaction (BF_3) en quantités importantes dans le spectromètre de masse. Il en résulte un certain nombre d'ions non désirés provenant de sous produits de réaction comme l'ion m/z 105 résultant de la perte d'un fragment neutre CH_3OH de l'ion précurseur $[\text{B}(\text{OCH}_3)_3 + \text{H}]^+$ et déjà observé par d'autres équipes (Li 2005). Cependant, ces sous produits de réaction produisent uniquement des ions de m/z inférieur à 115. Seuls les ions de m/z supérieur à 115 pourront donc être pris en compte dans l'analyse quantitative. L'incidence de cette contrainte est à priori faible pour les aérosols atmosphériques généralement constitués de composés plus lourds. Elle empêche toutefois la détection de petits acides simples (de l'acide formique à l'acide butanoïque) et quelques petits oxoacides.

2.2 Comparaison des modes NL 44 et NL 32

Après optimisation des conditions analytiques des méthodes pertes de neutre NL 44 et NL 32, une étude qualitative des fragmentations des acides carboxyliques a été conduite. Afin de confirmer certains aspects de la fragmentation des acides carboxyliques, 3 composés supplémentaires (Ac32, Kac33, Kac34) ont été étudiés ultérieurement à la parution de l'article A. Le tableau II-2.2 rapporte les intensités mesurées pour les 34 acides carboxyliques analysés par NL 44 et NL 32.

Prévoir les fragmentations constitue un exercice délicat, particulièrement lorsqu'elles sont initiées par une ionisation chimique suivie de dissociations induites par collision (CID). L'ionisation et la fragmentation sont alors très dépendantes des conditions d'analyse. Néanmoins, il est possible de dégager quelques tendances de fragmentation :

- i) Les acides carboxyliques saturés et monofonctionnels ne donnent pas lieu à des pertes de fragments CO_2 ni CH_3OH .
- ii) Analysés par NL 44, l'intensité du signal des acides alcénoïques diminue avec l'augmentation de la distance entre la double liaison et la fonction carboxylique. En revanche, cette distance ne semble pas affecter l'intensité du signal en NL 32.

Tableau II-2.2. Intensités relatives obtenues par perte de neutre de CO₂ en ionisation négative (NL 44) et par perte de neutre CH₃OH en ionisation positive après méthylation des fonctions carboxyliques (NL 32). Les ions précurseurs détectés par NL 32 sont indiqués avec leurs intensités relatives (les pics de base sont en gras).

#	Composés	MM	NL 44 Int Rel (%) ^a	NL 32		
				MM dérivatisés	Int Rel (%) ^a	Ions précurseurs (Int Rel Pics, %)
Alcanoïques						
Ac1	Butanoïque	88	nd	102	nd	-
Ac2	Hexanoïque	116	nd	130	nd	-
Ac3	2-ethylhexanoïque	144	nd	158	nd	-
Ac4	Nonanoïque	158	nd	172	nd	-
Ac5	Dodecanoïque	200	nd	214	nd	-
Ac6	Octadecanoïque	284	nd	298	nd	-
Alcénoïques						
Ac7	trans-2-hexenoïque	114	76,9	128	3,3	129
Ac8	trans-3-hexenoïque	114	28,2	128	3,9	129
Ac9	5-hexenoïque	114	5,0	128	3,5	129
Ac10	Linoléïque	280	nd	294	2,9	295
Phenyl Acides						
Ac11	6-phenylhexanoïque	192	nd	206	1,5	207
Ac12	2-phenylbutanoïque	164	150,9	178	nd	-
Ac13	3-phenylpentanedioïque	208	166,6	236	25,9	237, 205 (9)
Ac14	Benzoïque	122	21,1	136	nd	-
Ac15	Phtalique	166	178,6	194	186,5	195, 181 (17) ^b
Ac30	3,7-dihydroxy-2-naphtoiqe	204	115,7	218	3,9	279, 219 (18)
Ac31	4-benzoylbenzoïque	226	174,0	240	3,1	287, 273 (18)
Di Acides						
Ac16	Pentanedioïque	132	59,4	160	50,6	161, 129 (12)
Ac17	Hexanedioïque	146	53,1	174	100,0	175, 143 (17)
Ac18	Nonanedioïque	188	0,7	216	44,7	217
Oxoacides						
Kac19	6-oxoheptanoïque	144	12,2	158	138,3	159, 173 (12) ^c
Kac20	2-oxohexanoïque	130	0,2	144	0,8	145
Kac21	2-oxobutanoïque	102	0,9	116	nd	-
Kac22	4-oxoheptanedioïque	174	26,4	202	75,7	203, 185 (13)
Kac23	2-oxopentanedioïque	146	2,4	174	83,7	175, 143 (29)
Kac33	2-oxooctanoïque	158	0,9	172	1,0	187, 173 (15) ^c
Kac34	7-oxooctanoïque	158	8,1	172	65,6	187 (64), 173 ^c
Hydroxyacides						
Ac24	8-hydroxyoctanoïque	160	nd	174	2,8	175
Ac25	2-hydroxyhexanoïque	132	nd	146	3,5	147
Ac26	2-hydroxybutanedioïque	134	4,5	162	14,5	131, 113 (22)
Ac32	3-hydroxybutanoïque	104	33,4	118	0,5	119
Autres						
Ac27	Hexanedioïque monomethyl ester	160	4,4	174	110,1	175, 143 (11)
Ac28	6-nitrohexanoïque	161	11,8	175	13,2	176
Ac29	6-aminohexanoïque	131	nd	145	15,1	146

MM, masses molaires exprimées en g/mol. nd, non-détecté. ^a Les résultats sont normalisés par rapport à l'intensité obtenue pour l'acide hexanedioïque en NL 32.
^b Acide phthalique monodérivatisé. ^c Oxoacides dérivatisés sur les fonctions carboxylique et carbonyle.

MM, masses molaires exprimées en g/mol. nd, non-détecté. ^a Les résultats sont normalisés par rapport à l'intensité obtenue pour l'acide hexanedioïque en NL 32.^b Acide phthalique monodérivé. ^c Oxoacides dérivatisés sur les fonctions carboxylique et carbonyle.

iii) Les α -oxoacides (Kac20, Kac21, Kac23 et Kac33) ne répondent que très faiblement, quelque soit la méthode utilisée. En revanche, les autres oxoacides sont bien détectés en NL 44 et même avec une forte intensité en NL 32. La présence de la fonction carbonyle en α du groupe carboxylique semble donc interdire les pertes des fragments

neutres CO_2 et CH_3OH , probablement en raison d'une forte stabilisation de la forme protonée par une liaison hydrogène entre les fonction carbonyle et carboxylique.

Quelque soit la méthode utilisée, l'intensité du signal obtenu pour les acides carboxyliques est donc très variable et dépend de plusieurs paramètres comme :

- l'efficacité de l'ionisation,
- la localisation de la charge après ionisation,
- l'énergie nécessaire à la fragmentation,
- la stabilité de l'ion résultant de la perte du fragment neutre, $[\text{R}]^-$ en NL 44 et $[\text{R}-\text{C}=\text{O}]^+$ en NL 32.

Globalement, la méthode d'analyse par NL 44 fournit des intensités plus hétérogènes comparées à celles obtenues par NL 32. Cette dernière permet aussi la détection d'un plus grand nombre de composés, notamment parmi les composés multifonctionnels qui sont soupçonnés constituer une fraction importante de la POM atmosphérique. Elle a donc été préférée à la méthode par NL 44.

3. Validation de l'analyse par NL 32 sur des mélanges références

3.1. Analyse de mélanges références

Afin d'être plus représentatif de ce qui pourra être rencontré dans la POM atmosphérique, 25 mélanges références contenant 31 des 34 acides répertoriés dans le tableau II-2.2 ont été réalisés. Comme précisé auparavant, les oxoacides Kac33 et Kac34 ont été analysés après parution de l'article A, dans le seul but de confirmer le comportement des α -oxoacides par rapport aux autres oxoacides et ne sont donc pas inclus dans les mélanges références. De même, l'hydroxyacide Ac32 a été étudié pour mieux comprendre le comportement des hydroxyacides et n'est pas intégré aux mélanges initiaux.

Pour confirmer le choix de l'analyse par NL 32 plutôt que par NL 44, les deux méthodes ont été testées sur un mélange référence (mélange $\text{COOH}/1$) contenant 31 acides carboxyliques. Les résultats obtenus pour l'analyse du mélange $\text{COOH}/1$ en NL 32 et en NL 44 sont présentés sur la Figure II-2.1-a et II-2.1-b respectivement. En NL 32, 5 ions correspondant à 8 composés ont un signal d'au moins 25% en intensité relative alors qu'en NL 44, 2 ions seulement correspondant à 3 composés montrent un signal supérieur à 25 % en intensité relative. Le spectre de masse obtenu en NL 44 présente une intensité totale plus faible et de nombreux ions n'ont pas pu être attribués. De plus, le bruit de fond y apparaît plus important qu'en NL 32. Cette analyse supplémentaire réalisée sur un mélange de 31 acides carboxyliques confirme notre choix d'analyser les acides carboxyliques par NL 32.

3.2. Méthode statistique, répétabilité et calibration

Comme mis en évidence précédemment, les composés ne présentent pas des réponses homogènes en terme d'intensité selon leur structure moléculaire. D'un point de vue analytique, l'étude de mélanges références, constitués d'un maximum de composés, est nécessaire pour vérifier l'erreur induite par la variabilité de la réponse en NL 32 sur la mesure quantitative des fonctions carboxyliques dans un mélange complexe. L'analyse d'un grand

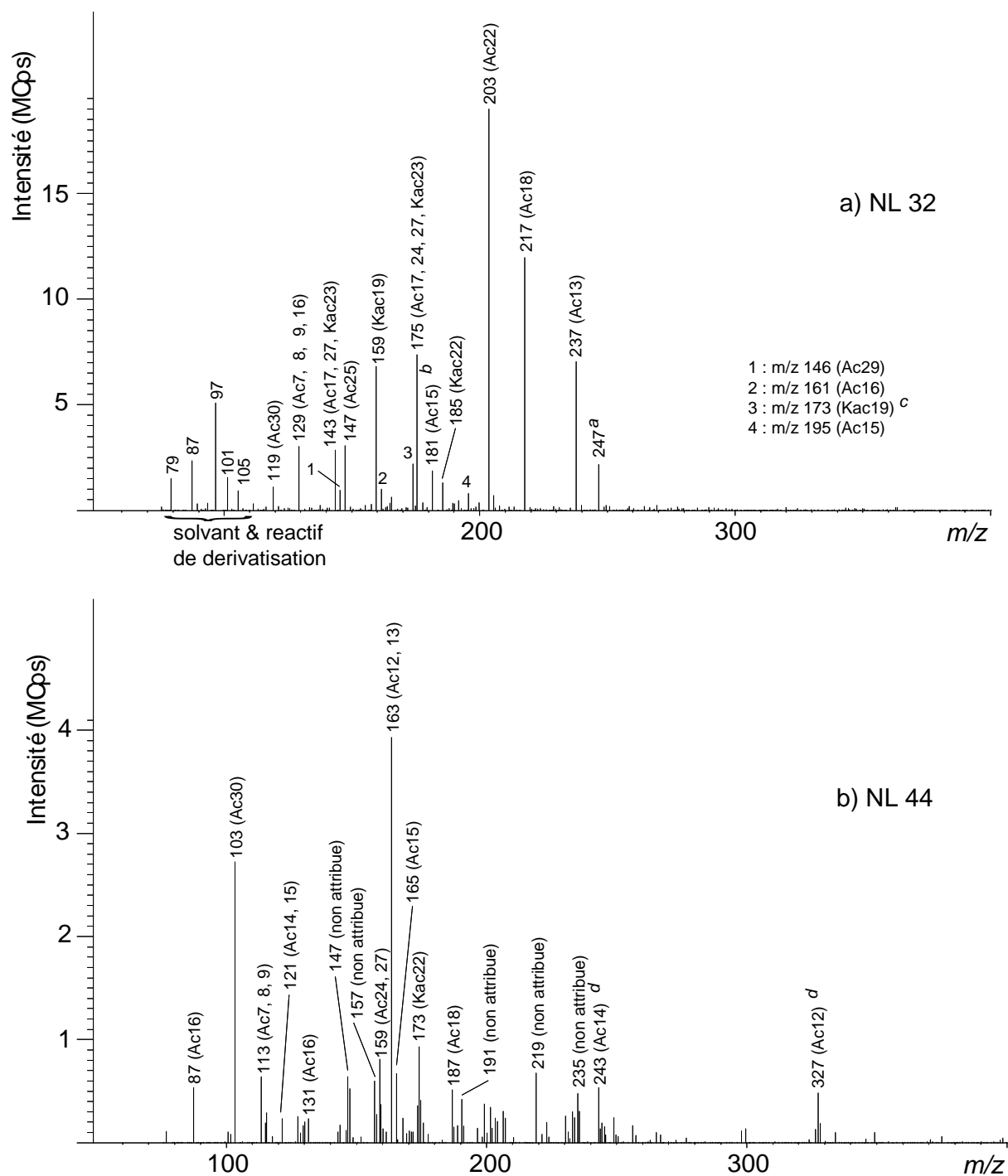


Figure II-2.1. Mélange référence COOH/1 à 0,5 mM en fonctions carboxyliques analysé a) par NL 32 après dérivatisation des fonctions carboxyliques en leurs esters méthyliques et b) par NL 44. ^a Impureté provenant du méthanol. ^b Acide phtalique monodérivé. ^c Acide 6-oxoheptanoïque dérivé sur les fonctions carboxylique et carbonyle. ^d Dimères.

nombre de mélanges, dont les concentrations individuelles de chaque constituant sont calculées aléatoirement (voir article A), doit pouvoir fournir un résultat statistiquement fiable portant sur des mélanges de compositions différentes. Cette expérience statistique est réalisée de manière similaire à la détermination de la répétabilité, mais la disparité des concentrations de chaque composé dans chaque mélange introduit une variable supplémentaire majeure.

Dans le cas d'une analyse fonctionnelle de mélanges complexes, il résulte de cette approche la variabilité totale de la méthode analytique.

La répétabilité de la méthode d'analyse mise au point a d'abord été vérifiée et a donné un coefficient de variation (RSD) d'environ 5 % pour 7 injections du même mélange (mélange COOH/1). Les 25 mélanges références contenant des concentrations totales en fonctions carboxyliques identiques mais ayant des compositions internes variables (proportions variables des différents acides) ont été analysés. La RSD obtenue pour l'injection des 25 mélanges est inférieure à 15 %. Cette valeur inclut aussi la RSD liée à la répétabilité de l'analyse (5 %, cf. ci-dessus). On peut en déduire que l'erreur induite par la seule variation de la composition des mélanges références est inférieure à 10%. Le signal mesuré par NL 32 est donc représentatif de la concentration totale en fonctions carboxyliques, et non de composition interne du mélange.

Le domaine de linéarité de la réponse est compris entre 0,02 et 1 mM de fonctions carboxyliques ($R^2 > 0,99$). La limite de détection calculée étant de 0,005 mM, la méthode analytique développée peut donc être appliquée à des échantillons de POM atmosphérique. Le développement et les performances de cette méthode analytique ainsi qu'une première application pour l'analyse de la POM atmosphérique sont présentés en détails dans l'article A ci-après.

4. Annexes relatives à ce chapitre

Annexe II-2.1. Optimisation des conditions de dérivatisation des acides carboxyliques par BF_3 /méthanol

Annexe II-2.2. Optimisation de la tension du capillaire (Ucap) et de l'énergie de collision (CE)

5. Article A, "Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry"

Julien Dron, Grégory Eyglunent, Brice Temime-Roussel, Nicolas Marchand, Henri Wortham.

Analytica Chimica Acta 605 (2007) 61-69.

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry

Julien Dron*, Gregory Eyglunent¹, Brice Temime-Roussel, Nicolas Marchand, Henri Wortham

Laboratoire de Chimie et Environnement, Marseille Universités (case 29), 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 27 July 2007
Received in revised form
26 September 2007
Accepted 12 October 2007
Published on line 22 October 2007

Keywords:

Functional group analysis
Carboxylic acid
Organic aerosol
Neutral loss
Mass spectrometry

ABSTRACT

The present study describes the development of a new analytical technique for the functional group determination of the carboxylic moiety using atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (APCI-MS/MS) operated in the constant neutral loss scanning (CNLS) mode. Carboxylic groups were first derivatized into their corresponding methyl esters by reacting with BF_3 /methanol mix and the reaction mixture was then directly injected into the APCI chamber. The loss of methanol ($m/z = 32$ amu) resulting from the fragmentation of the protonated methyl esters was then monitored. Applying this method together with a statistical approach to reference mixtures containing 31 different carboxylic acids at randomly calculated concentrations demonstrated its suitability for quantitative functional group measurements with relative standard deviations below 15% and a detection limit of $0.005 \text{ mmol L}^{-1}$. Its applicability to environmental matrices was also shown through the determination of carboxylic acid concentrations inside atmospheric aerosol samples. To the best of our knowledge, it is the first time that the tandem mass spectrometry was successfully applied to functional group analysis, offering great perspectives in the characterization of complex mixtures which are prevailing in the field of environmental analysis as well as in the understanding of the chemical processes occurring in these matrices.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Particulate organic matter (POM) in atmospheric aerosols contributes to approximately 20–50% of the total mass of fine aerosol at continental mid-latitudes. It is established that this class of particulate material has a high potential impact on both human health and climate change [1]. Complete and accurate compositional data is a prerequisite to better estimate and understand the influence of organic aerosols over the environment. Given the physical and chemical complexity of atmospheric aerosols, conventional analytical methods fail to completely characterize the POM fraction

of aerosols [2]. Molecular analysis, generally performed by gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry (mainly GC/MS and LC/MS), enables the identification of only 20% of the organic carbon total mass and is limited by the inability of chromatographic systems to resolve complex mixtures containing several hundreds or thousands compounds [3–7]. Currently, the only manner completing the mass balance of the organic fraction is to carry out a global analysis which differentiates organic carbon from elemental carbon. Unfortunately, this kind of measurements provides very poor information relative to the chemical nature of POM.

* Corresponding author. Tel.: +33 4 91 10 65 90; fax: +33 4 91 10 63 77.
E-mail address: julien.dron@up.univ-mrs.fr (J. Dron).

¹ Now at ICARE, UPR 3021, 1c Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France.
0003-2670/\$ – see front matter © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.aca.2007.10.020

In addition to GC/MS or LC/MS techniques and total and organic carbon measurements, functional group analysis appears to be an interesting method for the characterization of POM, providing valuable chemical information and yielding a complete mass balance of the organic carbon [5,8]. The traditional techniques used for functional group analysis are Fourier transform infrared (FT-IR) and more recently proton nuclear magnetic resonance (H-NMR) spectroscopy. Nevertheless, both techniques have shown limitations due to difficulties in signal assignments, relatively poor robustness in quantitative determination and low sensitivity [9–11].

The constant neutral loss scanning tandem mass spectrometry (CNLS-MS/MS) technique could be an important method to overcome these difficulties. First experimented in the late 1970s in order to screen particular functional groups in complex mixtures [12], the CNLS-MS/MS technique remains rarely used. Neutral loss experiments consist of monitoring the loss of a neutral fragment produced by the fragmentation of a precursor ion in a collision cell. The only ions detected are the daughter ions resulting from the loss of the number of mass units corresponding to the neutral fragment under study. Recent applications of CNLS-MS/MS mainly concern qualitative screening in biological samples and are often combined with other analytical procedures when quantification is necessary [13–15]. However, Sangiorgi et al. [16] succeeded in developing a quantitative method for the determination of seven steroids using the CNLS mode. Similarly, Williams and Perreault [17] studied the neutral loss of nitrogen oxide (NO, 30 amu) for the selective determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons among other polycyclic aromatic compounds in atmospheric samples.

The present study describes a method which extends these two latter works to the analysis of the functional groups in organic materials. Indeed, under certain experimental conditions, the mass of the neutral fragment is characteristic from a functional group whatever the compound under study. This kind of development was mentioned in the early 1980s but, to the best of our knowledge, never experimented [18]. In this paper, we highlight in particular the performance of CNLS-MS/MS for the analysis of the carboxylic acids contained in atmospheric POM.

2. Experimental

2.1. Chemicals

Thirty-one carboxylic acids were selected in order to study a wide panel of molecules having different molecular environment structures surrounding the carboxylic functional groups and because of their similitude with compounds commonly observed in atmospheric POM such as aliphatic, aromatic as well as polyfunctional compounds (diacids, oxoacids, hydroxyacids, etc.) [19–23]. The carboxylic acids studied are listed in Table 1. All were purchased from Sigma–Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France) except butanoic, hexanoic, dodecanoic and 3,7-dihydroxy-2-naphthoic acids which were obtained from Fluka (Buchs, Switzerland), hexanedioic acid from Prolabo (Briare, France) and nonanoic and 4-benzoylbenzoic acids from Acros (Geel, Belgium). The

derivatization reagents, boron trifluoride in methanol 14% (w/w) (BF₃/CH₃OH) and N,O-bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide (BSTFA) with 10% trimethylchlorosilane (TMCS), were obtained from Sigma–Aldrich. Solvents such as methanol, acetonitrile and n-hexane were HPLC grade and purchased from Sigma–Aldrich, Carlo Erba (Val de Reuil, France) and Acros, respectively.

2.2. Preparation of standards

The individual solutions of the 31 carboxylic acids under study were prepared in methanol at 100 mM. In order to get standards more representative of atmospheric samples after solvent extraction in which numerous carboxylic acids could be simultaneously present, 25 standard mixtures containing the 31 carboxylic acids were prepared in methanol from the 100 mM individual solutions. The total concentrations of these standard mixtures were expressed in terms of molar concentrations of carboxylic functionalities. All the 25 parent mixtures had the same total concentration, fixed at 100 mM. On the other hand, the composition of these solutions differed from one to another by the individual concentrations of each of the 31 carboxylic acids which were calculated randomly using the Excel® random number generator and ranged from 0 to 6.2 mM. For example, in the first mixture (mixture 1), five compounds had concentration levels below 1 mM (acids #3, 10, 24, 30 and 31), 10 between 1 and 2.5 mM (acids #7, 8, 12, 15, 16, 17, 21, 23, 26 and 28), 12 between 2.5 and 4 mM (acids #1, 2, 4, 6, 9, 13, 14, 18, 19, 22, 25 and 27) and four between 4 and 6.2 mM (acids #5, 11, 20 and 29). For comparison purpose, another mixture (mixture 2) contained 10 compounds with concentration levels below 1 mM (acids #1, 7, 14, 18, 19, 26, 27, 29, 30 and 31), 11 between 1 and 2.5 mM (acids #2, 4, 6, 9, 10, 12, 13, 21, 23, 24 and 25), four between 2.5 and 4 mM (acids #3, 16, 17 and 22) and six between 4 and 6.2 mM (acids #5, 8, 11, 15, 20 and 28).

2.3. Sample collection and preparation

Samples were collected from the roof of the institute (15 m above ground level) located in the center of Marseilles (South of France, ~1 million inhabitants), ~1 km away from the Mediterranean Sea and ~20 km from an important petrochemical site. As a result, the sampled aerosols were of urban origin, influenced by marine conditions. Two samples were collected on 47 mm teflon-coated glass fibre filters (Pall Gelman, St. Germain en Laye, France) on the 19 July 2006 from 9h30 to 18h30 for the daytime sample and from 18h30 to 9h30 (20 July 2006) for the nighttime sample. A PM_{2.5} cyclone (URG 2000-30EH) followed by a parallel charcoal impregnated paper denuder (adapted from the PC-Boss denuder [24]) were placed upstream from the filter in order to remove particles larger than 2.5 µm and the volatile organic compounds, respectively [25,26]. The sampling flow rate was 2 m³ h⁻¹. Sampling was performed under sunny and warm conditions with temperatures ranging from 26 °C in the early morning to 36 °C in the afternoon. After collection, samples were stored at –18 °C away from ambient air and light.

The filters were extracted using an accelerated solvent extraction (ASE) device (Dionex) with a solvent mixture of

Table 1 – Individual carboxylic acid S/N ratios obtained at 0.5 mM using two different methods: CNLS-MS/MS of CH₃OH in positive mode on the methylated derivatives (NL32) and CNLS-MS/MS of CO₂ in negative mode on the carboxylic acids (NL44)

Compound #	Carboxylic acids	MW ^a	MW ^a of methylated acids	Relative intensities (%) ^b	
				NL32	NL44
1	Butanoic	88	102	nd ^c	nd
2	Hexanoic	116	130	nd	nd
3	2-Ethylhexanoic	144	158	nd	nd
4	Nonanoic	158	172	nd	nd
5	Dodecanoic	200	214	nd	nd
6	Octadecanoic	284	298	nd	nd
7	Trans-2-hexenoic	114	128	3.3	76.9
8	Trans-3-hexenoic	114	128	3.9	28.2
9	5-Hexenoic	114	128	3.5	5.0
10	Linoleic	280	294	2.9	nd
11	6-Phenylhexanoic	192	206	1.5	nd
12	2-Phenylbutanoic	164	178	nd	150.9
13	3-Phenylpentanedioic	208	236	25.9	166.6
14	Benzoic	122	136	nd	21.1
15	Phthalic	166	194	186.5	178.6
16	Pentanedioic	132	160	50.6	59.4
17	Hexanedioic	146	174	100.0	53.1
18	Nonanedioic	188	216	44.7	0.7
19	6-Oxoheptanoic	144	158	138.3	12.2
20	2-Oxohexanoic	130	144	0.8	0.2
21	2-Oxobutanoic	102	116	nd	0.9
22	4-Oxoheptanedioic	174	202	75.7	26.4
23	2-Oxopentanedioic	146	174	83.7	nd
24	8-Hydroxyoctanoic	160	174	2.8	nd
25	2-Hydroxyhexanoic	132	146	3.5	nd
26	2-Hydroxybutanedioic	134	162	4.5	14.4
27	Hexanedioic monomethyl ester	160	174	110.1	4.4
28	6-Nitrohexanoic	161	175	13.2	11.8
29	6-Aminohexanoic	131	145	15.1	nd
30	3,7-Dihydroxy-2-naphtoic	204	218	3.9	115.7
31	4-Benzoylbenzoic	226	240	3.1	174.0

^a Molecular weight (g mol⁻¹).^b Results are normalized to the S/N ratio measured for the derivatized hexanedioic acid analyzed by NL32.^c Not detected.

methanol/hexane (50/50). The extraction method is inspired by a study carried out by Cheng and Li [27]. Briefly, extraction was performed at $T=100^{\circ}\text{C}$ and $p=100$ bars under nitrogen for 5 min. The extracts were then concentrated up to ~ 5 mL using a Büchi (Postfach, Switzerland) rotary evaporator and finally evaporated to dryness under a gentle stream of nitrogen. The dry extracts were then dissolved in 1.6 mL methanol, derivatized (see below) and injected directly into the mass spectrometer.

2.4. Derivatization

The carboxylic functional groups were methylated into their corresponding methyl esters using $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$. The derivatization method is based on literatures [22,28,29]. However, optimal yields and reproducibility were obtained using the following conditions: 300 μL of $\text{BF}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ were added to 300 μL of carboxylic acid solution into a 1.8 mL amber glass vial and heated at $T=70^{\circ}\text{C}$ for 2 h. After reaction, the mixture was directly injected into the mass spectrometer.

2.5. CNLS-MS/MS analysis

The analyses were performed on a Varian 1200L triple quadrupole mass spectrometer, equipped with an APCI chamber, a Varian Prostar 410 autosampler and a Varian Prostar 210 high-performance liquid chromatography (HPLC) device. Standard solutions and samples were directly injected into the ionization chamber at a flow rate of 0.5 mL min^{-1} using HPLC pumps. The injection volume was 100 μL and the mobile phase was methanol. The nebulizing gas used in the APCI chamber was either nitrogen for the positive ionization mode or synthetic air for the negative mode, delivered at a pressure of 55 psi. Nitrogen gas served both as the drying gas and the auxiliary gas delivered at $p=12$ and 3 psi, respectively. The nebulization and drying gas temperatures were held at $T=400$ and 150°C , respectively. The intensity of the corona discharge was set at 7 μA and the shield voltage at 600 V. The collision gas was argon and was delivered at a pressure of 2 mTorr inside the collision cell.

The various steps of the selected analytical procedure from the derivatization of the carboxylic acids under study up

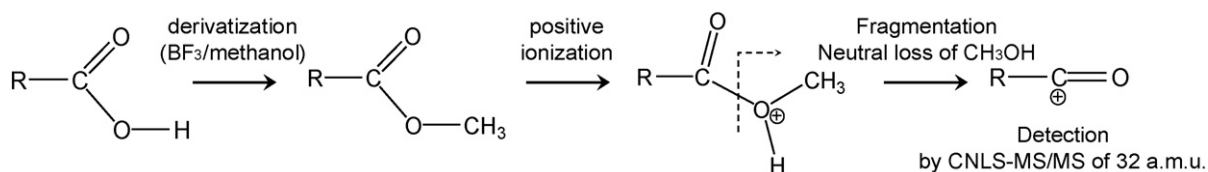


Fig. 1 – Schematic view of the analytical procedure for the determination of the carboxylic functional group by esterification and NL32.

to their analysis by neutral loss of methanol (32 amu) were summarized in Fig. 1. Total ion current (TIC) mass spectra were recorded between 110 and 600 amu during analysis. The recording time was 2 min with a resolution of 1.5 amu and a scan time of 0.2 s. The collision energy (CE) was optimized for 10 representative compounds and the best compromise (CE = −10 V) was kept for further application to reference mixtures and atmospheric samples. The capillary voltage was optimized in the same manner and was set at 30 V.

3. Results and discussion

3.1. APCI-MS/MS analysis of carboxylic acids

The preliminary objective of this work was to determine the neutral fragment to be used for the further determination of the carboxylic functional group. Various sample preparation and ionization conditions were tested, i.e. direct analysis of carboxylic acids in both positive and negative ionization modes, and analysis of derivatized carboxylic acids. These experiments were carried out by analyzing separately the standards of the 31 carboxylic acids at a concentration of 0.5 mM using the classical daughter ion mode and the neutral loss scanning mode. Two parameters were particularly studied: (1) specificity of the neutral loss regarding the functional group under study and (2) ability for an accurate quantification. To reach this latter property, the carboxylic acid function had to give response intensities as similar as possible whatever the molecular structure of the carboxylic acid under study. This was estimated by calculating the relative signal-to-noise ratios (S/N ratio) for 31 carboxylic acids using arbitrarily the methylated hexanedioic acid S/N ratio as reference.

3.1.1. Direct analysis of carboxylic acids

Several studies reported losses of CO_2 and occasionally water (H_2O , 18 amu) fragments by negative chemical ionization MS/MS [30–32]. The neutral fragment CO_2 is very specific of the carboxylic acid functions, because only $R-COO^-$ compounds are expected to lose this fragment. Out of the 31 compounds under study, only 19 were able to lose this neutral fragment and, consequently, were detected by this neutral loss analytical method. Moreover, from the results obtained by analyzing individually the 31 selected acids (see Table 1), it is obvious that the MS response is strongly influenced both by the molecular structure of the carboxylic function and by the stability of the ion resulting from the fragmentation. Thus, the alkanolic acids as the two hydroxylated monoacids and the 6-aminohexanoic acid were not detected. On the other hand, unsaturated acids,

containing a double bond or a phenyl group showed intense responses (above 100% of what obtained for the hexanedioic acid). Moreover, the results shown that increasing the distance between the unsaturation and the carboxylic group greatly reduced the signal intensity. For example, 2-hexenoic acid had a relative S/N ratio of 77% while the ratios of 3-hexenoic and 5-hexenoic were 28% and 5%, respectively. Finally, linoleic acid was not detected. In the same manner, carboxylic acids bounded to an aromatic ring in α (acids #14, 15, 30 and 31) or in β or γ (acids #12 and 13) presented high intensities by neutral loss analysis of m/z 44 (NL44) while 6-phenylhexanoic acid was not detected. These results pointed out that the proximity of an unsaturation improved the stabilization of the $[M - H - CO_2]^-$ resulting anion and favors significantly the loss of CO_2 . Diacids also presented intense response by NL44 analysis, despite that nonanedioic and 2-ketopentanedioic acids were not detected possibly because of an anhydride conversion or a cycle formation occurring during the nebulization and ionization processes into the APCI [33]. Finally, carboxylic acids bearing other oxygen- or nitrogen-functional groups presented lower signal intensities than diacids or unsaturated acids.

Water was the main neutral fragment lost in the positive ionization mode and was observed for 7 of the 10 compounds tested. However, the loss of H_2O was not characteristic of the carboxylic acid functional group and could also occur after fragmentation of hydroxyl groups. Thus, the study of that particular neutral loss was ignored. Derivatization was therefore tentatively applied in order to transform the carboxylic moiety into another functional group presenting a better susceptibility of losing a characteristic neutral fragment.

3.1.2. Analysis of derivatized carboxylic acids

The derivatization of the carboxylic acids prior to their analysis is realized in order to transform the carboxylic functional group into a different one which would present better dispositions for the analysis by CNLS-MS/MS. It is obvious that the derivatization must be specific to the carboxylic group or that the derivatives lose a neutral fragment specific to the carboxylic derivatives. Also, the carboxylic acids were studied after their methylation and their silylation.

The BSTFA derivatization conditions were adapted from literature [34]; 50 μ L of derivatization reagent (BSTFA + 10% TMCS 0.05 M in hexane) were added to 1 mL of carboxylic acid solution dissolved in acetonitrile (ACN). The mixture was left to react at room temperature for 1 h before injection into the mass spectrometer. The method was tested on 10 compounds and their fragmentation pattern pointed out that among the several neutral losses observed, only

$(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ (162 amu) could exclusively characterize the carboxylic functionality. The loss of this neutral fragment was indeed described as a derivatization artifact specific to carboxylic acid silylation by Little [34]. However, due to the limited occurrence of this derivatization artifact or to the lower ionization efficiency of ACN compared to methanol, the loss of 162 amu was identified on only alkanolic and benzoic acids. Therefore, the analysis of the carboxylic acids by the neutral loss of 162 amu could not fit with further application to atmospheric aerosols in terms of sensitivity and this approach was dropped.

Another classical way to derivatize carboxylic acids was their esterification into their corresponding methyl esters. These methyl esters were efficiently ionized into the APCI chamber operated in the positive mode, and 22 out of 31 compounds gave rise to a loss of methanol (CH_3OH , 32 amu). The MS response obtained when analyzing the methylated acids by CNLS-MS/MS of CH_3OH in the positive mode (NL32) was very dependant from the molecular structure of the carboxylic group and from the stability of the $[\text{R-CO}]^+$ resulting ion (see Table 1). Thanks to the stabilization of the positive charge by other carboxylic or carbonyl groups, dicarboxylic acids and oxoacids showed the highest responses, ranging between 25% and 186% of the hexanedioic acid S/N ratio. The 2-hydroxybutanedioic acid (4.5% of the hexanedioic acid signal intensity) was an exception, probably because of its short carbon chain and the hydrogen bonds between the hydroxyl and carboxyl groups which could make the fragmentation more difficult. The fragmentation of monocarboxylic acids bearing double bonds or other functional groups lead to less stabilized $[\text{R-CO}]^+$ ions and thus to lower signal intensities compared to diacids; around 3% of the hexanedioic acid S/N ratio. Branched and linear alkanolic carboxylic acids were not detected by this analytical method, as the 2-phenylbutanoic and benzoic acid due to a non-stabilization of the $[\text{R-CO}]^+$ ion. The non-detection of the two latter compounds may be explained by resonance effects as in the case of the two oxoacids where the carbonyl group is in the α position. It reveals that the presence of an insaturation in the α position of the methyl ester group will hinder its fragmentation and the apparition of the methanol neutral fragment. Consequently, α -substituted carboxylic acids were not or weakly detected. Thus, many factors could explain the significant differences between the acid categories and even between acids of the same category.

3.1.3. Comparison of the NL32 and NL44 methods

Comparative results between the two analytical methods, NL44 and NL32, in terms of S/N ratios are shown in Table 1. It was observed that the molecular structure had a lower influence by using NL32 analysis instead of NL44. Diacids and oxoacids other than α -substituted, analyzed using the NL32 method presented much higher response than the other compounds. Nevertheless the MS responses using NL32 remained more homogeneous within a same category of compounds than what obtained by NL44. It could also be noted that the NL44 method gave intense peaks mainly for unsaturated carboxylic acids while the NL32 method shown the higher response intensity for carboxylic acids bearing one or more functional group, except when α -substituted, along with the

carboxylic moiety, as oxoacids or diacids. This made the two techniques complementary somehow because NL32 favored the detection of multifunctional carboxylic acids while the NL44 method favored the detection of unsaturated acids. However, multifunctional carboxylic acids are expected to be encountered more frequently in atmospheric samples than the unsaturated acids [19–23]. For these reasons, the analytical method involving the methylation of the COOH groups followed by the CNLS of methanol was preferred in the present work and discussed below. However, the NL44 method could be a valuable alternative to the NL32 method when it is pursued to determine the carboxylic content of aerosols directly after emission, especially from wood burning sources that contain significant amounts of aromatic acids [35].

3.2. Quantitative determination of carboxylic acid functional group: statistical approach

3.2.1. Analysis of reference mixtures

As expected, the behavior of the carboxylic acids studied individually highlights the fact that it was not possible to obtain homogeneous signal intensities for all carboxylic functional groups. Consequently, quantification could not be based on the calibration of just few compounds representative of bulk POM. For that reason and also for a better representation of the complex mixtures of organic compounds encountered in POM, the calibration procedure was carried out using reference mixtures of standard compounds containing the 31 organic acids used. These reference mixtures were prepared as described in Section 2 above and the individual concentrations of the 31 carboxylic acids were calculated randomly in order to not favor one type of acids over another.

A typical mass spectrum of a reference mixture (mixture 1) is shown in Fig. 2. The m/z peaks in evidence on that spectra correspond to the $[\text{M}+\text{H}]^+$ or subsequent fragment ions which are precursor ions of a 32 amu neutral loss. Of the 22 detectable compounds under study, 16 were identified in that particular reference mixture and 10 ions gave signals exceeding 10% relative intensity. It was obvious that one ion could originate from different compounds having the same molecular weight and eventually from compounds of higher molecular weight losing methanol after an initial fragmentation. For example, the peak at m/z 175 could be attributed to the neutral loss of one methanol unit coming from the derivatized hexanedioic acid (#17), hexanedioic acid monomethyl ester (#27), 2-oxopentanedioic acid (#23) and 8-hydroxyoctanoic acid (#24). Also, the individual contribution of each compound to the total intensity of the m/z 175 signal cannot be determined, but however the aim of this analytical method was to measure the total quantity of carboxylic functional groups, i.e. to quantify the total carboxylic content by measuring the TIC signal intensity in the NL32 mode, and not to perform molecular identification. Thus, unlike the FTIR or NMR analysis methods, MS/MS makes it possible to provide information concerning the global molecular weight of the detected compounds. To the best of our knowledge, this type of analyses has not been realized to date. At last, the ion at m/z 173 corresponds to the neutral loss of methanol from the 6-oxoheptanoic acid (#19) derivatized on both its carboxylic and carbonyl groups, for which the molecular weight

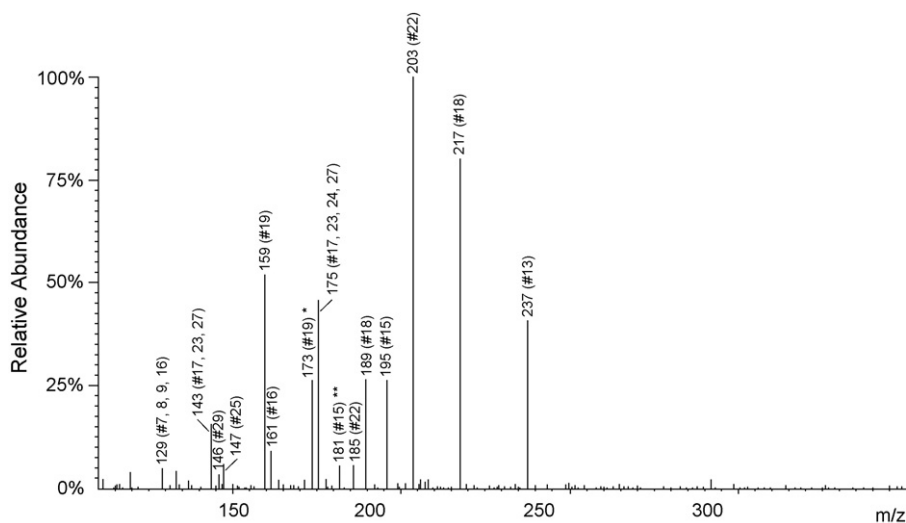


Fig. 2 – Average of 10 mass spectra (0.45–0.5 min after injection) obtained for the NL32 analysis of the reference mixture 1 containing 31 standard compounds. The numbers between brackets correspond to the compound numbers in Table 1. * m/z 179 originates from compound #19 derivatized on both its carboxylic and carbonyl groups. ** m/z 181 originates from the monoderivatized compound #15.

is 172 g mol^{-1} . The corresponding signal was still taken into account for further calibration experiments and the influence of that carbonyl group derivatization artifact is discussed later in the paper.

3.2.2. Reliability and performances

As stated above, environmentally complex mixtures such as atmospheric POM are composed of a wide variety of compounds having very different molecular environments surrounding the functional group under study. Thus, the accurate quantification of the functional groups with enough sensitivity remains very challenging [9–11]. Since each carboxylic functional group leads to different S/N ratios, the present study proposes to combine the use of reference mixtures containing a large number of different compounds [36] to a statistical approach in order to overcome the quantification issue.

Two reference mixtures containing the 31 selected compounds at random concentrations were first subjected to repeatability tests. The relative standard deviations (R.S.D.s) were calculated for these two reference materials on the whole analytical procedure including the derivatization step. Also the R.S.D.s obtained were of approximately 5% ($N=7$) which attested the high reproducibility of the analytical procedure. However, it is pursued to determine carboxylic functional groups in complex mixtures of unknown composition consequently; the analytical error could not be based exclusively on a standard deviation calculated for a couple of reference mixtures having somehow arbitrary compositions. Therefore, 25 different reference mixtures were prepared as described in Section 2, i.e. each of them was composed of the 31 selected compounds at different random concentration levels while keeping the total molar concentration at the same level in terms of carboxylic functionalities. Two replicate analyses of each of these 25 reference mixtures were carried out, at the 0.5 mM total molar concentration level. The result of this

experiment was a statistical distribution of the calculated S/N ratios for all the reference mixtures, which have the same carboxylic functional group total concentration but with different individual component concentrations. This distribution is presented in Fig. 3; it corresponded to a calculated R.S.D. of 12% and fitted with a Gaussian distribution shape. A second illustration of the signal distribution of the 25 reference mixtures injected at the 0.5 mM concentration level has also been reported on the calibration graph (Fig. 4). The

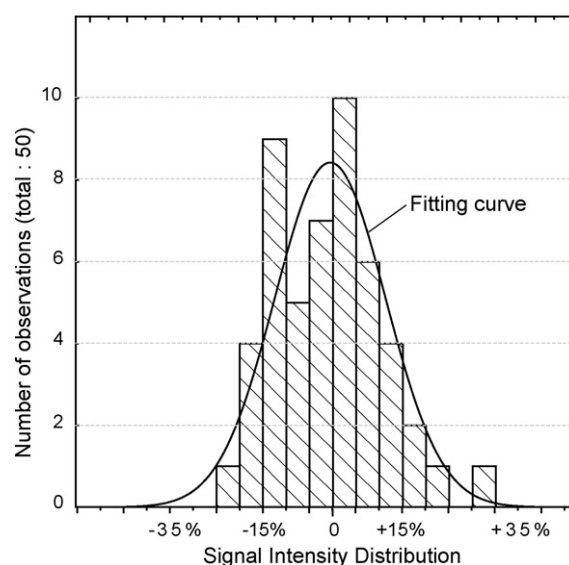


Fig. 3 – Distribution of the S/N ratios obtained for the duplicate analyses of the 25 reference mixtures. X-axis, divided in 5% intervals, represents the variation in the S/N ratios obtained for all the 50 measurements compared to the average calculated value for which $X=0$. The number of observations corresponds to the number of mixtures for which the S/N ratio was included inside one interval.

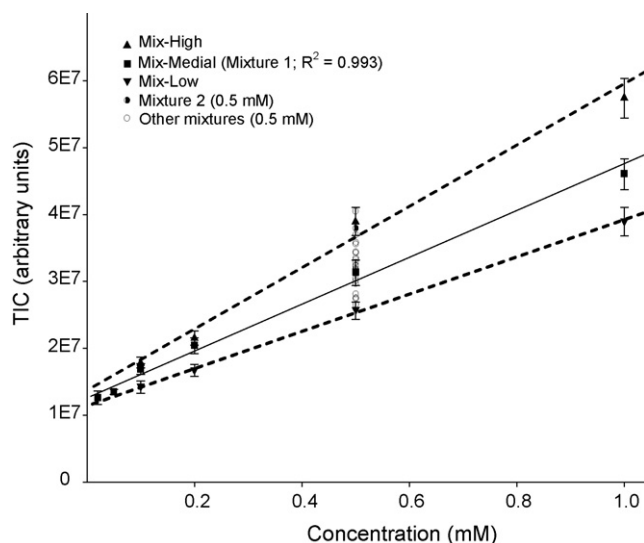


Fig. 4 – Calibration curves obtained by NL32 for reference mixture 1 presenting a MS/MS response near the average calculated for all the 25 mixtures (Mix-Medial), for the one presenting the greatest MS/MS response (Mix-High) and for the one presenting the lowest MS/MS response (Mix-Low) out of the 25 mixtures under study; and MS/MS signal intensities obtained for the 25 reference mixtures at 0.5 mM.

signal intensity obtained for mixture 2 which composition is detailed in “Section 2” has also been reported on that figure. The same experiments carried out at a lower concentration level (0.05 mM) gave similar standard deviations for both analytical repeatability and statistical distribution (4% and 14%, respectively) which confirmed the latter results. This proves that, in terms of intensity, the MS response obtained by NL32 was only dependant of the total molar concentration of carboxylic functional groups inside a reference mixture and was not influenced by its particular composition. An additional analysis of variance (ANOVA) test was carried out in order to compare the variability obtained for traditional repeatability tests for one same mixture and the variability induced by changing the internal composition inside the reference mixtures. The results showed that the average signal intensities obtained were not significantly different, within a confidence level $\alpha = 0.05$. The results obtained by this statistical approach demonstrated that the signal intensity depended only on the total carboxylic group content and that the individual concentrations of each component inside the mixture have no significant influence. This shown that the matrix under study contained enough carboxylic acids in order to obtain a compensation phenomenon between the molecules producing a high signal and those that have a low or an absence of signal.

Calibration experiments were carried out on three different reference mixtures, one presented the highest signal level out of the 25 mixtures under study, one presented the lowest one, and mixture 1 had a signal level near the average calculated for the 25 reference mixtures. Fig. 4 presents the linear ranges of the calibration results obtained for the three mixtures. The intercepts, linear ranges and linearity were about the same

for the three reference mixtures. Also, R.S.D.s were calculated at each concentration between the signal intensities obtained for the three mixtures and the results were always around 15%. The calibration curves showed linear fit in the range 0.02–1 mM with correlation coefficients higher than 0.99. Analyzing different composition mixtures on the calibration only influenced the slopes of the curves, the mixture having the highest MS/MS response presented the greatest slope and the mixture having the lowest MS/MS response presented the smallest slope. The detection (DL) and quantification limits (QL) were calculated as follows:

$$DL = I_{\text{blank}} + 3\sigma_{\text{blank}}$$

$$QL = I_{\text{blank}} + 10\sigma_{\text{blank}}$$

where I_{blank} is the average S/N ratios obtained for the blank runs (TIC from m/z 110 to m/z 600) and σ_{blank} the standard deviation of the blanks. Assuming the analytical results of reference mixture material, $DL = 0.005$ mM and $QL = 0.02$ mM. This sensibility is to our knowledge, at least one order of magnitude lower than by using other functional group determination techniques [9,11].

3.3. Carbonyl and methoxy groups artifacts

It was observed previously [37] that the use of BF_3 as a catalyst for the alkylation of carboxylic acids could also lead to the formation of acetals and ketals by reacting with carbonyl compounds. The formation of these acetals and ketals was also observed under our derivatization conditions and experiments were carried out to point out the influence of this artifact over the quantitative determination of the carboxylic functional group. Therefore, 10 carbonyl compounds were added to the reference mixtures of carboxylic acids and variations in the signal intensity were investigated. The total concentrations in carbonyl compounds ranged from 0.5 to 2 times the total concentration in carboxylic groups. The results showed that the addition of the carbonyl compounds to the carboxylic reference mixtures increased the signal intensity of less than 5% whereas the total concentration of carbonyl compounds was twice the total carboxylic group concentration. Therefore, the loss of a methanol neutral fragment from possibly derivatized carbonyls was negligible compared to signal intensities obtained from carboxylic acids.

Methyl ester and methoxy functional groups initially present in the analyzed sample could also lead to the loss of a methanol neutral fragment. To overcome that problem, the concentration of COOH groups in the sample was calculated by subtracting the signal measured by NL32 before derivatization to the one obtained after methylation of the COOH functional groups. Additional data can also be gathered from that artifact, the analytical procedure also providing a qualitative overview of the methyl ester and methoxy group quantity into the sample, but not to differentiate these two functional groups.

3.4. Application to the atmospheric aerosol

The quantitative determination of carboxylic functional groups in atmospheric samples was carried out according to

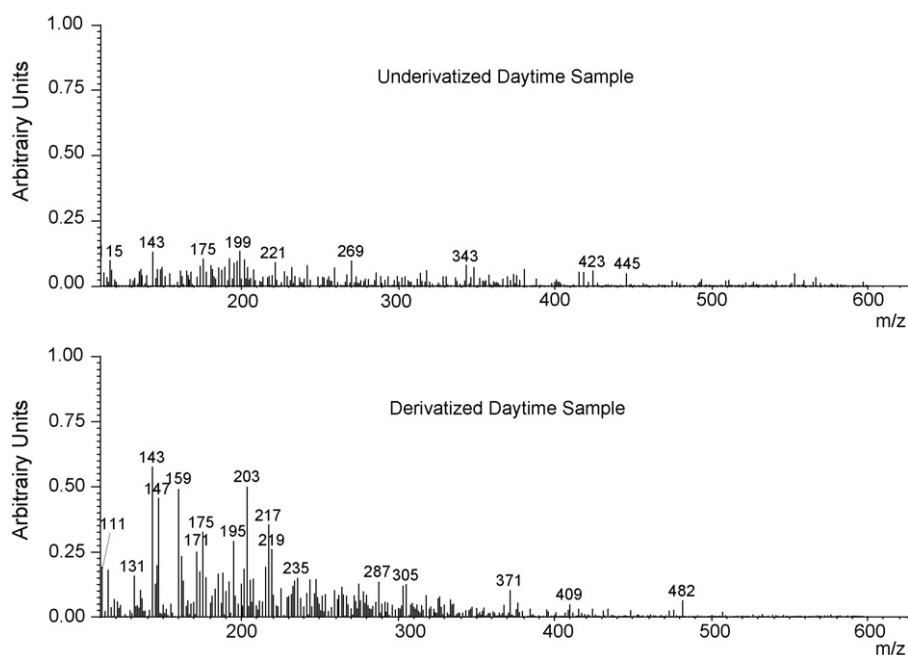


Fig. 5 – Average of 10 mass spectra (0.45–0.5 min after injection) obtained for the NL32 analysis of the same sample (urban atmospheric aerosol collected during daytime in July 2006) before and after derivatization.

the sampling and analytical methods described in Section 2. Typical m/z ion signal of the analysis of a daytime filter before and after derivatization are presented in Fig. 5. The TIC intensity was significantly higher after derivatization and represented the sum of the initially present methyl ester and methoxy functional groups together with the derivatized carboxylic moieties. For carboxylic acid quantification the TIC signal observed for the underivatized samples is subtracted to TIC signal of the derivatized samples.

Concentration calculations were based on the calibration of a reference mixture presenting an average MS/MS signal (mixture 1). The calculations of the molar concentrations of carboxylic acids resulted in 12.00 ± 2.48 and $7.94 \pm 2.39 \text{ nmol m}^{-3}$ for carboxylic groups in the daytime and nighttime samples, respectively. The error was estimated from the analysis of three replicates and corresponded to a R.S.D. of 20% and 30% for the daytime and the nighttime samples, respectively. The molar concentrations obtained in this work are consistent with the few values available in the literature using a different analytical technique [11]. Tagliavini et al. [11] measured a carboxylic content of 20–250 nmol m^{-3} in the water-soluble organic fraction (WSOC) of samples collected in Amazonia forest during a biomass burning period. These results are slightly higher than what obtained for the present study, but they remain in a comparable order of magnitude regarding the differences in sampling conditions and in analytical instrumentation. Comparison of data obtained using different experimental techniques is important because each technique is subject to different systematic errors.

As expected, we could observe the molecular weight distribution of the carboxylic acids, with a dozen of dominant peaks ranging from m/z 110 to 220. Also, the presence of neutral loss peaks at nearly every m/z ratio in the range 175–350 amu

suggested that number of high-molecular weight carboxylic acids could be found in this type of sample. Because one peak could be attributed to several carboxylic acid compounds, the molecular identification corresponding to the main peaks was not possible from this type of mass spectra. However, these results gave valuable information on the approximate molecular weight distribution of the carboxylic acids contained in the sample and the comparison of such molecular weight distributions could be of great interest for source apportionment and aging of the atmospheric particulate organic matter.

4. Conclusions

CNLS-MS/MS was used to detect a particular class of compounds, i.e. carboxylic acids, among the numerous species constituting the complex mixtures of the environmental samples. Based on this MS technique, a functional group analysis method was developed. The analysis of a high number of reference mixtures and its statistical treatment shown that the resulting signal only depended on the total carboxylic content rather than on the molecular composition of the samples under analyze. The performance of the method was investigated and the results presented lower detection limits and better reliability than the existing FTIR and H-NMR methods. The CNLS-MS/MS was successfully applied to characterize the carboxylic acid fraction of atmospheric POM.

Information concerning the approximate molecular weight of the compounds bearing the targeted functional group could also be gathered. This additional data could provide important information concerning source apportionment and more generally POM characterization purposes. Also, coupling this method to chromatographic separation could provide valuable

information regarding molecular identification issues of the major acid compounds.

The tandem mass spectrometric technique used in this work to better characterize aerosol POM offers new and wide perspectives in the field of complex mixture analysis. Further work is being carried out in the development of similar procedures for the analysis of other functional groups.

Acknowledgements

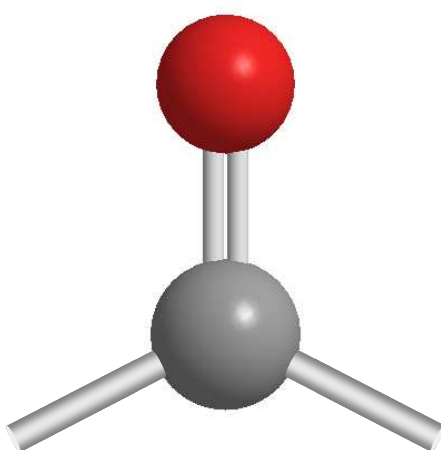
This work has been supported by ADEME ("Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie") and by the "Region Provence Alpes Cote d'Azur" and the Ministry of the Environment of France through the research program "PRIME-QUAL" and a research grant for J. Dron. All of them are gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] M. Kanakidou, J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B.A. Nenes, J.C. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou, J. Wilson, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 1053–1123.
- [2] C.M. Jacobson, H.C. Hansson, J.K. Noone, J.R. Charlson, *Rev. Geophys.* 38 (2000) 267–294.
- [3] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 636–651.
- [4] M.P. Fraser, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 2715–2724.
- [5] B.J. Turpin, P. Saxena, E. Andrews, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2983–3013.
- [6] J.D. Williams, D.J. Burinsky, *Int. J. Mass Spectrom.* 212 (2001) 111–133.
- [7] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1169–1180.
- [8] S. Fuzzi, M.O. Andreae, B.J. Huebert, M. Kulmala, T.C. Bond, M. Boy, S.J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V.-M. Kerminen, U. Lohmann, L.M. Russell, U. Pöschl, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 2017–2038.
- [9] J.D. Blando, R.J. Porcja, B.J. Turpin, *Aerosol Sci. Technol.* 35 (2001) 899–908.
- [10] Y. Suzuki, M. Kawakami, K. Akasaka, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 2656–2664.
- [11] E. Tagliavini, F. Moretti, S. Decesari, M.C. Facchini, S. Fuzzi, W. Maenhaut, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 1003–1019.
- [12] D. Zakett, A.E. Schoen, R.W. Kondrat, R.G.J. Cooks, *Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6781–6783.
- [13] F.-F. Hsu, J.J. Turk, *Am. Soc. Mass Spectrom.* 11 (2000) 437–449.
- [14] R. Kostianinen, T. Kotiaho, T. Kuuranne, S.J. Auriola, *Mass Spectrom.* 38 (2003) 357–372.
- [15] J. Qu, Q. Liang, G. Luo, Y. Wang, *Anal. Chem.* 76 (2004) 2239–2247.
- [16] E. Sangiorgi, M. Curatolo, W. Assini, E. Bozzoni, *Anal. Chim. Acta* 483 (2003) 259–267.
- [17] T.T.J. Williams, H. Perreault, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14 (2000) 1474–1481.
- [18] D.J. Ciupek, G.R. Cooks, K.V. Wood, C.R. Ferguson, *Fuel* 62 (1983) 829–834.
- [19] K. Kawamura, H. Kasukabe, L.A. Barrie, *Atmos. Environ.* 30 (1996) 1709–1722.
- [20] J. Yu, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2357–2370.
- [21] E.O. Edney, T.E. Kleindienst, T.S. Conner, C.D. McIver, E.W. Corse, W.S. Weathers, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 3947–3965.
- [22] M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, E.O. Edney, *Anal. Chem.* 39 (2004) 5661–5673.
- [23] Y.-C. Li, J.Z. Yu, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7616–7624.
- [24] D.J. Eatough, F. Obeidi, Y. Pang, Y. Ding, N.L. Eatough, W. Wilson, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 2835–2844.
- [25] B. Temime-Roussel, A. Monod, C. Massiani, H. Wortham, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 1913–1924.
- [26] B. Temime-Roussel, A. Monod, C. Massiani, H. Wortham, *Atmos. Environ.* 38 (2004) 1925–1932.
- [27] Y. Cheng, S.-M. Li, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 2239–2246.
- [28] L.D. Metcalfe, A.A. Schmitz, *Anal. Chem.* 33 (1961) 363–364.
- [29] H. Rotzsche, *J. Chromatogr.* 552 (1991) 281–288.
- [30] M. Glasius, M. Duane, B.R.J. Larsen, *J. Chromatogr. A* 833 (1999) 121–135.
- [31] B. Warscheid, T. Hoffmann, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15 (2001) 2259–2272.
- [32] A. Cappiello, E. De Simoni, C. Fiorucci, F. Mangani, P. Palma, H. Trufelli, S. Decesari, M.C. Facchini, S. Fuzzi, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1229–1240.
- [33] C.A. Koehler, J.D. Fillo, K.A. Ries, J.T. Sanchez, D.O. De Haan, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 5064–5072.
- [34] J.L.J. Little, *Chromatogr. A* 844 (1999) 1–22.
- [35] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 1716–1728.
- [36] I.R. Kaplan, R.J. Gordon, *Aerosol Sci. Technol.* 21 (1994) 343–359.
- [37] K. Kawamura, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3505–3511.

CHAPITRE 3

FONCTION CARBONYLE



RÉSUMÉ DE L'ARTICLE B

“New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry”

1. Introduction

Les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) représentent une fraction importante des espèces détectés dans l'aérosol organique secondaire (SOA), et comptent parmi les fonctions chimiques les plus étudiées dans les aérosols atmosphériques (Pickle 1990, Le Lacheur 1993, Grosjean 1995 & 1999, Saxena 1996, Spaulding 1999 & 2002, Atkinson 2000a, Jacobson 2000, Cheng 2004, Jakober 2006, Wang 2007). Ils constituent un des indicateurs majeurs de l'état d'oxydation et du vieillissement des aérosols (Yu 1998, Tuazon 1998 & 1999, Atkinson 2000b, Winterhalter 2000, Arey 2001, Aschmann 2001, Warscheid 2001, Reisen 2005, Surratt 2006), mais peuvent aussi être des polluants primaires de l'atmosphère (Spicer 1994, Yassaa 2005, Jakober 2006).

En analyse fonctionnelle, le groupement carbonyle est celui qui a fait l'objet du plus grand nombre de développement analytique par FT-IR (Gordon 1988, Tuazon 1998 & 1999, Blando 1998 & 2001, Atkinson 2000, Edney 2003, Hallquist 2004, Chou 2005, Reff 2007). Pourtant, la faible robustesse de cette mesure cantonne cette technique à des résultats semi-quantitatifs. En effet, par FT-IR, la fonction carbonyle des cétones et aldéhydes ne peut pas être distinguée de la double liaison C=O des acides carboxyliques (Holes 1997, Reff 2007, Maria 2002, Sax 2005). Par ailleurs, la fonction carbonyle ne comportant aucun atome d'hydrogène, l'analyse par H-RMN n'est pas applicable directement. La RMN du carbone (^{13}C -RMN) a cependant été utilisée pour déterminer la fraction de composés carbonylés présente dans les sédiments marins (Eriksson 2004, Nelson 2005, Helfrich 2006). Toutefois, cette approche présente une limite de détection élevée ainsi qu'une difficulté dans l'attribution du signal à la seule fonction carbonyle (Eriksson 2004, Nelson 2005, Helfrich 2006).

Les potentialités de la spectrométrie de masse tandem pour l'analyse fonctionnelle de la fonction carbonyle ont été étudiées. Un total de 28 composés (9 aldéhydes, 12 cétones et 7 oxo-acides, Tableau II-3.1), ont été étudiés par APCI-MS/MS afin de déterminer les conditions les plus adaptées à l'analyse fonctionnelle. Comme pour les acides carboxyliques, la calibration et l'étude de la robustesse de la méthode développée ont été effectuées sur des mélanges références de composition interne aléatoire.

2. Choix de la méthode d'analyse

2.1. Fragmentation de la fonction carbonyle

La fragmentation de la fonction carbonyle ne donne lieu qu'à des pertes de fragments neutres CO et H₂O, que ce soit en ionisation positive ou négative. Même si ces fragments, caractérisent la fonction carbonyle, ils ne lui sont pas spécifiques. La perte de CO peut, en effet, être obtenue par fragmentation des acides carboxyliques tandis que la perte de H₂O peut

Tableau II-3.1. Intensités relatives obtenues pour 28 composés carbonylés par perte de neutre de 181 amu en ionisation positive après dérivatisation des fonctions carbonyles (NL 181). Les ions précurseurs détectés par NL 181 sont indiqués avec leurs intensités relatives (les pics de base sont en gras).

#	Carbonyles	MW ^a	MW des hydrazones	Intensités Relatives ^b (%)	Ions précurseurs de la perte de neutre de 181 amu (int. rel. au pic de base, %) ^c
Aldéhydes					
A1	Décanal	156	336	3,1	337
A2	Tridécanal	198	378	2,9	379
A3	<i>trans</i> -2-décenal	154	334	10,0	335
A4	<i>cis</i> -4-décenal	154	334	5,4	335
A5	2,4-heptanediènal	110	290	2,8	291 ; 279 (5)
A6	2-phénylpropionaldéhyde	134	314	4,5	315 ; 301 (56)
A7	Benzaldéhyde	106	286	3,5	287
A8	Phényl glyoxal (hydrate)	134	494	0,7	495 ; 337 (89)
A9	Glutaraldéhyde	100	460	1,0	443 (25); 295 (71); 263
Cétones					
K1	2-décanone	156	336	100,0	337
K2	2-octadécanone	268	448	64,1	449
K3	5-hexèn-2-one	98	278	61,9	279
K4	5-méthyl-3-hexèn-2-one	112	292	35,6	293
K5	4-phényl-2-butanone	148	328	72,2	329
K6	butyrophénone	148	328	12,8	329
K7	5-hydroxy-2-pentanone	102	282	7,3	283
K8	3-hydroxy-2-butanone	88	268	0,2	269
K9	3,4-hexanedione	114	474	n.d. ^d	-
K10	2,5-hexanedione	114	474	2,2	475 (6); 309 ; 277 (30)
K11	2-nonanone	142	322	80,8	323
K12	5-nonanone	142	322	80,5	323
Oxoacides					
Kac19 (Kac1) ^f	Acide 6-oxoheptanoïque	144	324	6,7	325
Kac20 (Kac2) ^f	Acide 2-oxohexanoïque ^e	152	300	n.d.	-
Kac21 (Kac3) ^f	Acide 2-oxobutanoïque ^e	124	282	n.d.	-
Kac22 (Kac4) ^f	Acide 4-oxoheptanedioïque	174	354	2,7	355
Kac23 (Kac5) ^f	Acide 2-oxopentanedioïque	146	326	n.d.	-
Kac33	Acide 2-oxooctanoïque	158	338	n.d.	-
Kac34	Acide 7-oxooctanoïque	158	338	7,8	339

^a MW, masse molaire (g.mol⁻¹). ^b Les intensités sont normalisées par rapport à l'intensité obtenue pour la 2-décanone. ^c Les pics de base sont en gras. ^d n.d., non-détecté. ^e Sels de sodium. ^f Les numérotations utilisées dans l'article B figurent entre parenthèses.

provenir de la fragmentation des acides carboxyliques et des fonctions alcool. La dérivatisation des fonctions carbonyles s'est donc révélée indispensable afin d'obtenir un fragment neutre à la fois caractéristique et spécifique aux groupes fonctionnels carbonyles.

La dérivatisation en hydrazones par la pentafluorophényl hydrazine (PFPH) a été préférée à la dinitrophényl hydrazine (DNPH) car les produits de dérivatisation de la PFPH sont moins thermolabiles et plus volatils que les produits de dérivatisation de la DNPH (Ho 2004).

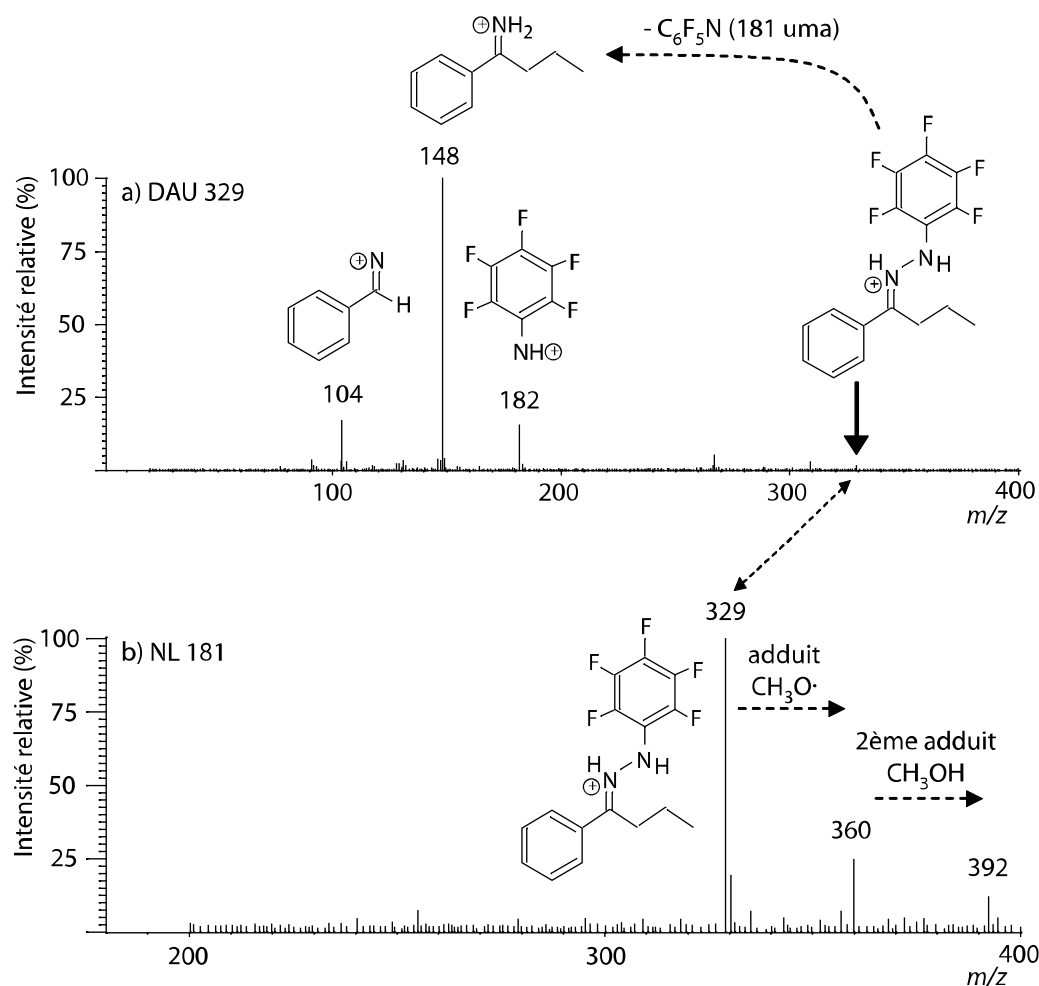


Figure II-3.1. Spectres obtenus pour la butyrophénone (K6) dérivatisée par la PFPH, a) par balayage des ions fils de $[M+H]^+$ (DAU 329), et b) par perte de neutre de C_6F_5N (NL 181).

Les fragmentations de 10 composés carbonylés ont été étudiées. La perte d'un fragment neutre de 181 amu (potentiellement attribuable à C_6F_5N) a été constatée pour les 10 composés étudiés (Article B - Tableau 2). Le fragment m/z 182, $[C_6F_5N + H]^+$ a également été observé pour la fragmentation de 9 des 10 composés étudiés. Toutes ces fragmentations sont présentées sur la figure II-3.1 dans le cas de la butyrophénone ($MW = 328 \text{ g.mol}^{-1}$ après dérivatisation). Sur cet exemple, la perte de neutre de 181 amu a également été relevée pour deux adduits de méthanol, $[M + H + CH_3O]^+$ ($m/z = 360$) et $[M + H + CH_3O\cdot + CH_3OH]^+$ ($m/z = 392$). L'intensité de ces adduits demeure cependant faible par rapport à l'intensité du fragment moléculaire (Figure II-3.1) d'autant que leur présence reste occasionnelle si l'on considère les 10 composés testés. Suite à ces diverses observations, le mode de balayage par perte de neutre de 181 amu (NL 181) a finalement été préféré au mode de balayage des ions précurseurs de $[C_6F_5N + H]^+$ (PAR 182).

2.2. Perte du fragment neutre C_6H_5N

Les 28 composés carbonylés présentés dans le tableau II-3.1 ont été analysés par NL 181. Cinq d'entre eux n'ont pas pu être détectés, les 4 α -oxoacides et la α -dione (Tableau II-3.1).

Deux oxoacides supplémentaires (Kac33 et Kac34) ont été analysés afin d'étudier l'effet de la position de la fonction acide par rapport à la fonction carbonyle sur la détection des oxoacides par NL 181. Les intensités obtenues (0 et 7,8 % respectivement, par rapport à l'intensité obtenue par NL 181 pour la 2-décanone) pour ces deux acides oxooctanoïques (α - et ω -, respectivement) confirment que le positionnement des fonctions carbonyles en α des fonctions carboxyliques empêche leur détection en NL 181. Le même phénomène est observé avec la α -dione (K9) qui n'est pas détectée alors que la ω -dione (K10) fournit un signal en NL 181. Ces observations peuvent être généralisées à d'autres fonctions présentes en α du groupement carbonyle, même si l'atténuation du signal n'est que partielle. Ainsi pour la fonction hydroxyle, la cétone K8 (fonction hydroxyle en α) a une intensité relative, de 0,2% alors qu'elle est de 7,3 % pour la cétone K7 (fonction hydroxy en ω). De même, l'intensité passe de 72,2 % pour la 4-phenyl-2-butanone (K5) à 8,4 % pour la butyrophénone (groupement phényle en α) (K6). Enfin pour la fonction alcène, l'intensité relative chute de 61,9 % pour la 5-hexen-2-one (K3) à 35,6 % lorsque la double liaison est en α (K4). Pour cette dernière situation, l'atténuation du signal est toutefois nettement plus faible que dans les exemples précédents.

Deux n-cétones supplémentaires (K11 : 2-nonanone, et K12 : 5-nonanone) ont été analysées afin d'étudier l'influence de la longueur de chaîne et du positionnement de la fonction carbonyle sur l'intensité du signal pour l'analyse NL 181. Ces deux nonanones ont des intensités de signal semblables (80,8 % et 80,5 % respectivement), montrant que le positionnement de la fonction carbonyle sur la chaîne ne semble pas avoir d'effet significatif sur l'intensité du signal pour les n-cétones. Par contre, l'intensité obtenue par NL 181 pour les cétones K1 et K2, de longueurs de chaînes différentes (C10 et C18 respectivement) ont des intensités relatives de 100 et de 64,1% respectivement. Il semblerait donc que la longueur de la chaîne carbonée ait une influence sur l'intensité du signal. Cette variation du signal peut être le résultat d'une modification du rendement d'ionisation ou de fragmentation des composés, ou même d'une variation du rendement de transmission des quadripôles dont l'efficacité diminue avec l'augmentation de la masse des ions. Enfin, les aldéhydes ont d'une manière générale une réponse relative nettement plus faible en NL 181 que les cétones de structure moléculaire comparable.

Ces résultats illustrent la dépendance du signal vis-à-vis de la structure moléculaire et la nécessité d'adopter une approche statistique sur des mélanges contenant un grand nombre de composés carbonylés.

3. Analyse de mélanges références

3.1. Répétabilité et approche statistique

Les composés K11, K12, Kac33 et Kac34 ont été étudiés ultérieurement à la publication de l'article B afin de confirmer certaines tendances de fragmentation. Ils n'ont donc pas été intégrés aux mélanges références étudiés dans l'article. Ces derniers sont donc constitués de 24 composés. Par ailleurs, la procédure de dérivation par la PFPH a fait l'objet d'une

optimisation dont les résultats sont présentés dans l'Annexe II-3.1. Les conditions optimales sont les suivantes, 18 h de réaction à température ambiante avec une concentration en PFPH de 100 mM dans le méthanol.

La répétabilité analytique a été testée sur deux mélanges références à 0,5 mM (mélanges CO/1 et CO/3) et les résultats montrent des coefficients de variation (RSD) de 3,5 % (mélange CO/1, N = 20) et 2,4 % (mélange CO/3, N = 10). Ces coefficients de variations sont comparables à ceux obtenus pour l'analyse individuelle de trois composés carbonylés à 1 mM, K1, 3,2 % (N = 4), K10, 4,6 % (N = 7), et A6, 7,1 % (N = 7). L'effet de matrice induit par l'analyse d'un mélange de 24 composés carbonylés n'a donc pas d'influence significative sur la répétabilité des analyses.

Comme pour les acides carboxyliques, la composition en composés carbonylés de la POM atmosphérique n'est pas connue. Aussi, afin de développer une méthode d'analyse fonctionnelle des composés carbonylés qui ne dépende que de la concentration en fonctions carbonyles et non de l'abondance relative des composés portant la fonction étudiée, l'étude d'un grand nombre de mélanges de compositions aléatoires est nécessaire. Cette étude statistique a porté sur 25 mélanges de compositions différentes mais de même concentration totale en fonctions carbonyles (0,5 mM) ont été analysés. Dans ces conditions le coefficient de variation est de 19,5 %, c'est-à-dire environ trois fois supérieur à la variabilité induite par la préparation et l'analyse répétée d'un même échantillon. Ce niveau de reproductibilité reste toutefois acceptable pour une mesure fonctionnelle quantitative des groupes carbonyles. Cette valeur, la plus représentative de la variabilité de la méthode d'analyse, sera utilisée comme incertitude lors des mesures effectuées sur des échantillons réels. Pour des raisons éditoriales, la distribution du signal obtenu pour les 25 mélanges références ne figure pas dans l'article B mais est présentée dans l'Annexe II-3.2. Cette distribution obéit à une loi normale et plus de la moitié des mélanges fournissent une intensité comprise dans un domaine de ± 13 % autour de la valeur moyenne.

3.2. Calibration

Les courbes de calibration sont effectuées régulièrement sur des mélanges références fournissant une intensité proche de la valeur moyenne obtenue avec les 25 mélanges lors de l'étude statistique. Comme pour la distribution statistique, les courbes de calibration obtenues pour deux mélanges références (mélanges CO/1 et CO/4) ne figurent pas dans l'article B, mais sont présentées en Annexe II-3.3. Les domaines de linéarité (Annexe II-3.3) s'étendent de 0,005 à 0,25 mM avec des coefficients de corrélation $R^2 = 0,998$ et $R^2 = 0,985$ pour les mélanges CO/1 et CO/4, respectivement. Les limites de détection (LD) sont de 0,0025 mM dans les deux cas.

Afin de vérifier l'applicabilité de la méthode d'analyse fonctionnelle des composés carbonylés par NL 181, la méthode a dans un premier temps été appliquée sur 4 échantillons de POM atmosphérique.

4. Annexes relatives à ce chapitre

Annexe II-3.1. Optimisation des conditions de dérivatisation des composés carbonylés par la PFPH

Annexe II-3.2. Distribution statistique pour les 25 mélanges référence analysés par NL 181

Annexe II-3.3. Courbes de calibration pour les mélanges référence CO/1 et CO/4

5. Article B, “New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry”

Julien Dron, Wuyin Zheng, Nicolas Marchand, Henri Wortham

Journal of Mass Spectrometry 43 (2008) 1089-1098.

New method to determine the total carbonyl functional group content in extractable particulate organic matter by tandem mass spectrometry

J. Dron,* W. Zheng, N. Marchand and H. Wortham

Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Universités d'Aix-Marseille I,II et III-CNRS (case 29), 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

Received 19 September 2007; Accepted 16 January 2008

A functional group analysis method was developed to determine the quantitative content of carbonyl functional groups in atmospheric particulate organic matter (POM) using constant neutral loss scanning–tandem mass spectrometry (CNLS–MS/MS). The neutral loss method consists in monitoring the loss of a neutral fragment produced by the fragmentation of a precursor ion in a collision cell. The only ions detected are the daughter ions resulting from the loss of the neutral fragment under study. Then, scanning the loss of a neutral fragment characteristic of a functional group enables the selective detection of the compounds bearing the chemical function under study within a complex mixture. The selective detection of carbonyl functional groups was achieved after derivatization with pentafluorophenylhydrazine (PFPH) by monitoring the neutral loss of C_6F_5N (181 amu), which was characteristic of a large panel of derivatized carbonyl compounds. The method was tested on 25 reference mixtures of different composition, all containing 24 carbonyl compounds at randomly determined concentrations. The repeatability and calibration tests were satisfying as they resulted in a relative standard deviation below 5% and a linear range between 0.01 and 0.65 mM with a calculated detection limit of 0.0035 mM. Also, the relative deviation induced by changing the composition of the mixture while keeping the total concentration of carbonyl functional groups constant was less than 20%. These reliability experiments demonstrate the high robustness of the developed procedure for accurate carbonyl functional group measurement, which was applied to atmospheric POM samples. Copyright © 2008 John Wiley & Sons, Ltd.

KEYWORDS: MS/MS; neutral loss scanning; carbonyls; functional group analysis; particulate organic matter

INTRODUCTION

Organic compounds are ubiquitous and represent an important fraction in ambient aerosols, contributing typically from ~20 to 50% of the fine particle mass at mid-latitudes.^{1,2} It is now well established that particulate organic matter (POM) has major implications on both human health^{3,4} and climate change.⁵ Nevertheless, precise relationships between aerosol composition and impacts are still missing. This lack of understanding is mainly due to the extreme difficulty in obtaining a complete description of the composition of the aerosol and particularly of its organic fraction.

Molecular speciation of POM, generally performed by gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC/MS), enables the identification of only ~20% of the total mass of the organic carbon (OC). This method is limited by the inability of chromatographic systems to resolve complex mixtures containing several hundred compounds characterized by a large range of physical and chemical

properties.^{6–10} Even though resolution was achieved in some particular cases, difficulties in compound identification and the restriction to GC-amenable compounds still limited the quantification to only 10% of the POM generated in a simulation chamber experiment.¹¹ Atmospheric POM is also now strongly suspected to contain number of humic-like substances (HULIS) for which chromatographic techniques remain helpless.¹² Currently, the only approach allowing the completion of the mass balance of the organic fraction is to carry out a global analysis that differentiates OC from elemental carbon (EC). Unfortunately, this kind of measurement provides very poor information on the chemical nature of POM. As a result, bulk characterization methodologies have been developed over the last decade in addition to molecular quantification techniques. Those methodologies focus on

- the physico-chemical properties of organic matter, such as water solubility¹³ or electronic impact fragmentation, allow the speciation of 'hydrocarbon-like' and 'oxygenated organic' aerosols (HOA and OOA, respectively);¹⁴
- the spectroscopic properties, such as Fourier transform infra-red (FTIR) spectroscopy^{15–22} and proton nuclear magnetic resonance (H-NMR),^{13,23} were developed to

*Correspondence to: J. Dron, Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Universités d'Aix-Marseille I,II et III-CNRS (case 29), 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France.
E-mail: julien.dron@univ-provence.fr

characterize the functional group composition of both POM and cloud water. The ^{13}C NMR spectroscopy was also used for functional group characterization,^{24,25} but its high detection limits narrow the usefulness of this technique to soil and water samples.

These functional group methods appear to be complementary for the characterization of POM, providing valuable chemical information and yielding a complete mass balance of the OC.^{8,13} However, both techniques (FTIR and NMR) have limitations due to difficulties in signal assignments, relatively poor robustness in quantitative determination, and rather low sensitivity.^{18,26,27}

As we showed in a previous work devoted to carboxylic acid quantification,²⁸ the constant neutral loss scanning tandem mass spectrometry (CNLS-MS/MS) technique revealed to be an interesting alternative to overcome these difficulties. The neutral loss scanning mode consists in monitoring the loss of a neutral fragment produced by the fragmentation of a precursor ion in a collision cell. The only ions detected are the daughter ions resulting from the loss of the neutral fragment under study. Then, scanning the loss of a neutral fragment characteristic of a functional group enables the selective detection of the compounds bearing the chemical function under study within a complex mixture.

Some studies used this scanning procedure for the selective detection of a few specific compounds, such as nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAH) within a matrix containing numerous PAHs²⁹ or some drug metabolites³⁰ in biological samples. The present study describes a method that extends these latter works to the analysis of the functional groups in organic materials. Indeed, under certain experimental conditions, the mass of the neutral fragment is characteristic of a functional group whatever the compound under study. This kind of development was mentioned in the early 1980s³¹ but, to the best of our knowledge, never experimented.

The present study describes the development of an analytical procedure using CNLS-MS/MS for the quantification of carbonyl functional groups, excluding carboxylic acids, in atmospheric POM. In this article, we show that the assignment of a neutral fragment, exclusively characteristic of the carbonyl group, was possible after pentafluorophenylhydrazine (PFPH) derivatization.

The method was applied to numerous carbonyl compounds having various molecular environments in order to take into account the wide variety of carbonyls that can be encountered in environmental samples. Then, the analysis of mixtures of 24 standard compounds and the statistical treatment of the results demonstrated the suitability of the method for quantitative functional group determination of carbonyl compounds in atmospheric POM. This analytical method was successfully applied to atmospheric POM and could also be applied to other complex mixtures such as soil.

EXPERIMENTAL

Chemicals, preparation of standards, and derivatization

Twenty-four carbonyl compounds were selected and are listed in Table 1. All were purchased from Sigma-Aldrich

(Saint Quentin Fallavier, France) except 2,4-heptanedienal (A5), decanal (A1), 2-octadecanone (K2) and *trans*-2-decanal (A3), which were obtained from Fluka (Buchs, Switzerland). Sigma-Aldrich also supplied the PFPH and methanol.

Individual solutions containing the carbonyls under study were prepared in methanol at 100 mM. In order to get standards to be more representative of environmental samples, 25 reference mixtures containing 24 carbonyls were prepared in methanol. The overall concentrations of these reference mixtures were expressed in terms of molar concentrations of carbonyl groups and all the 25 parent mixtures had total carbonyl concentrations fixed at 100 mM. It is important to note that the composition of these solutions differed from one to another; hence, the individual concentrations of each of the 24 carbonyls were established randomly for each mixture, using the Excel random number generator. As a result, the individual concentrations ranged from 0.009 to 8.4 mM inside the mixtures for a total carbonyl functional group molar concentration of 100 mM. Under these experimental conditions, the individual concentrations of the carbonyl compounds in the 25 parent mixtures could cover 3 orders of magnitude. For example, mixture I contained three compounds with concentration levels below 1 mM (A8, Kac1 and Kac3), four compounds between 1 and 3 mM (A6, K1, K2 and K10), nine compounds between 3 and 5 mM (A2, A5, A7, A9, K3, K5, K9, Kac2 and Kac5), five compounds between 5 and 7 mM (A3, A4, K6, K7 and K8) and two compounds between 7 and 8.2 mM (K4 and Kac4), while mixture II contained six compounds with concentration levels below 1 mM (A9, K1, K2, K8, Kac1 and Kac5), seven compounds between 1 and 3 mM (A4, A5, K3, K4, K5, Kac2 and Kac4), five compounds between 3 and 5 mM (A1, A7, K7, K9 and K10), one compound between 5 and 7 mM (Kac3) and five compounds between 7 and 8.2 mM (A2, A3, A6, A8 and K6).

Derivatization of the carbonyl groups was adapted from other studies^{32,33} and was performed as follows: 200 μl of 100 mM PFPH in methanol was added to 600 μl of a carbonyl solution (maximum carbonyl functional group concentration level was 1 mM) and the mixture was left to react for 18 h at room temperature. Extending the reaction time over 18 h was tested on four compounds (A1, A6, K1 and K5) but did not show any significant improvement in terms of signal intensity. PFPH concentration was also submitted to optimization. For a 0.75 mM solution of 2-decanone (K1), derivatization efficiency did not show any significant improvement for a concentration in PFPH exceeding 12 mM. However, the carbonyl group is not always as available as in 2-decanone, so PFPH was still used in large excess and its concentration was kept at 100 mM for all experiments.

Atmospheric samples collection and preparation

The functional approach methodology was applied on four atmospheric samples, collected at an urban background site located in the Chamonix alpine valley (France) during July 2007. The sampling site, 'Clos de l'Ours', and its environment are described in detail by Marchand *et al.*³⁴ Sampling was performed on quartz fiber filters (QM-A, Whatman) with a PM₁₀ DA-80 high-volume sampler (30 m³/h) during 12 h from 0400 to 1600 (UT) and from 1600 to 0400 (UT). Exposed

Table 1. Individual derivatized carbonyl relative intensities obtained at 0.5 mm by CNLS–MS/MS of C₆F₅N in the positive ionization mode (NL181–MS/MS), and the ions detected with their intensities relative to base peak

#	Carbonyls	MW ^a	MW of derivatives	Relative intensities ^b (%)	Precursor ions of neutral loss of 181 a.m.u (rel. int. to base peak, %) ^c
<i>Aldehydes</i>					
A1	Decanal	156	336	3.1	337
A2	Tridecanal	198	378	2.9	379
A3	<i>trans</i> -2-decenal	154	334	10.0	335
A4	<i>cis</i> -4-decenal	154	334	5.4	335
A5	2,4-heptanedienal	110	290	2.8	291 ; 279 (5)
A6	2-phenylpropionaldehyde	134	314	4.5	315 ; 301 (56)
A7	Benzaldehyde	106	286	3.5	287
A8	Phenyl glyoxal (hydrate)	134	494	0.7	495 ; 337 (89)
A9	Glutaraldehyde	100	460	1.0	443 (25); 295 (71); 263
<i>Ketones</i>					
K1	2-decanone	156	336	100.0	337
K2	2-octadecanone	268	448	64.1	449
K3	5-hexen-2-one	98	278	61.9	279
K4	5-methyl-3-hexen-2-one	112	292	35.6	293
K5	4-phenyl-2-butanone	148	328	72.2	329
K6	Butyrophenone	148	328	12.8	329
K7	5-hydroxy-2-pentanone	102	282	7.3	283
K8	3-hydroxy-2-butanone	88	268	0.2	269
K9	3,4-hexanedione	114	474	n.d. ^d	–
K10	2,5-hexanedione	114	474	2.2	475 (6); 309 ; 277 (30)
<i>Oxoacids</i>					
Kac1	6-oxoheptanoic acid	144	324	6.7	325
Kac2	2-oxohexanoic acid (Na salt)	152	300	n.d.	–
Kac3	2-oxobutanoic acid (Na salt)	124	282	n.d.	–
Kac4	4-oxoheptanedioic acid	174	354	2.7	355
Kac5	2-oxopentanedioic	146	326	n.d.	–

^a MW, molecular weight (g/mol).^b Intensities are normalized using 2-decanone as the reference compound.^c Base peaks are in bold.^d n.d., not detected.

filters were stored at –15 °C, in aluminum foil sealed in polyethylene bags, until analysis.

Before analysis, the filter samples were extracted by accelerated solvent extractor (ASE, Dionex) with a solvent mixture constituted of methanol/hexane, 2/1 (v/v). Extraction parameters were as follows: static extraction time of 5 min at 100 °C and under a pressure of 100 bars. The extracts were concentrated using a Büchi (Postfach, Switzerland) rotary evaporator and evaporated to dryness under a gentle stream of nitrogen. The dry extracts were finally dissolved in 1 ml of methanol, 450 µl aliquots being submitted to derivatization prior to MS/MS analysis while 450 µl of the remaining solution were directly analyzed in order to measure the underivatized background in each sample, potentially interfering with carbonyl measurement.

At the same time, sampling for analyses of carbonaceous matter (OC and EC) was performed on quartz Whatman QM-A filters, on a 12-h basis. Filters were pre-fired 2 h at 800 °C in order to lower the blank levels. Flow rates for OC/EC sampling were 1.5 m³/h, with 47 mm open-face filter holders located about 3 m above the ground. Exposed quartz filters were stored in Petri slides wrapped in aluminum foil

and placed in sealed polyethylene bags and stored at –15 °C until their analyses. Analyses for OC and EC were performed with a thermo-optical technique with correction of pyrolysis by laser transmission (the TOT method), on a Sunset Lab analyzer.³⁵ Temperature protocol used for these analyses is described in detail by Aymoz *et al.*³⁶

MS/MS conditions

The analyses were performed on a Varian 1200L triple quadrupole mass spectrometer, equipped with an atmospheric pressure chemical ionization (APCI) chamber, a Varian Prostar 410 auto-sampler and a Varian Prostar 210 high-performance liquid chromatography (HPLC) device. The determination of carbonyls was realized in the positive ionization mode of the APCI and the solutions were directly injected into the ionization chamber at a flow rate of 0.5 ml/min. The nebulizing gas used in the APCI chamber was nitrogen, delivered at a pressure of 55 psi. Nitrogen served also both as the drying gas and the auxiliary gas delivered at *p* = 12 and 3 psi, respectively. The nebulizing and drying gas temperatures were held at *T* = 400 and 150 °C, respectively. The intensity of the corona discharge

was set at 7 μ A and the shield voltage at 600 V. The collision gas was argon, delivered at a pressure of 2 mTorr inside the collision cell. The total ion current (TIC) of the mass spectra were recorded between 200 and 600 amu during analysis with a resolution of 1.5 amu on both quadrupoles and a scan time of 0.5 s. The selection of the neutral loss to be scanned and the optimization of the capillary voltage and collision energy (CE) parameters are discussed in the 'Results and Discussions' section below.

RESULTS AND DISCUSSIONS

Single compound analyses

Selection of a characteristic neutral fragment

The selection of a neutral fragment exclusively characteristic of the carbonyl functional group is essential when a selective analysis of carbonyls among hundreds or even thousands of other compounds is being carried out. The fragmentation of underivatized carbonyls generally leads to a loss of water (H_2O , 18 amu) and occasionally to a loss of CO (28 amu).^{37,38} Such fragmentations may also arise from hydroxyl and carboxylic groups and are not characteristic of the carbonyl functional group. Therefore, the carbonyl groups were derivatized in order to transform the targeted functional group into pentafluorophenylhydrazone presenting characteristic neutral losses. Derivatization of carbonyl groups with hydrazines is selective and the fragmentation pattern of the reaction products, i.e. pentafluorophenylhydrazones, was investigated using the daughter ion scanning mode of the MS/MS. These experiments were carried out on 10 of the 24 carbonyl compounds under study and the results are presented in Table 2. All the tested compounds presented a neutral loss of 181 amu ($\text{C}_6\text{F}_5\text{N}$) among other ions. This type of fragmentation was previously observed in other studies when analyzing pentafluorobenzylhydroxylamine PFBHA^{38,39} and PFPH derivatives of carbonyl

compounds.^{32,33} Neutral loss scans were performed in order to confirm the previous results and 19 of the 24 compounds under study were detected under neutral loss scanning of 181 amu. Moreover, the $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}$ neutral loss generally arises from the fragmentation of the molecular ion (Table 1). As a result, scanning the loss of the $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}$ fragment was naturally chosen in order to perform carbonyl functional group analysis by CNLS-MS/MS. A schematic view of the whole analytical procedure is presented in Fig. 1.

Capillary voltage and collision energy optimization

Both capillary voltage and CE parameters were investigated in order to optimize the sensitivity of the 181 amu neutral

Table 2. Major ions observed by fragmentation of $[\text{M} + \text{H}]^+$, for ten derivatized carbonyls. The m/z peaks resulting from a neutral loss of 181 a.m.u are underlined and given with their relative intensities in brackets when different from base peak. Base peaks are in bold

#	$[\text{M} + \text{H}]^+$ of derivatives	Major fragments
A1	337	182 , <u>156</u> (75)
A6	315	301, 196, 182 , 156, <u>134</u> (30), <u>120</u> (10), 105, 91
K1	337	205, 182, 156
K2	449	268 , 205, 182
K3	279	182, 155, 98
K4	293	224, 182, 112 , 95
K5	329	182, 148 , 131, 118, 105, 91
K6	329	267, 182, 148
K10	475 ^a	309, 277, 196, 128 , 110, <u>96</u> (20)
Kac19	325	307, 205, 182 , 179, <u>144</u> (65), 100, 83

^a Di-derivatized compound.

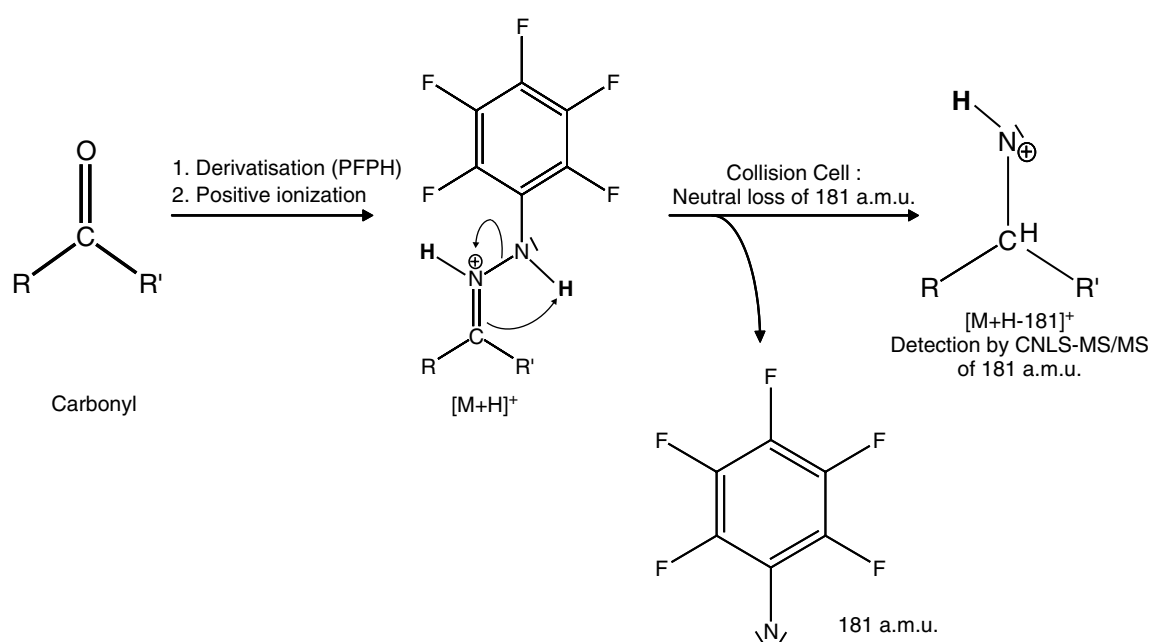


Figure 1. Schematic view of the complete analytical procedure for the carbonyl functional group analysis using PFPH derivatization and neutral loss scanning of $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$.

loss scanning method (NL181). The following experiments were carried out on four standard compounds (A1, A6 and K5 each at 1 mM and K1 at 0.1 mM) and on one reference mixture (mixture I) having a total concentration in carbonyl functional groups of 1 mM.

The influence of the capillary voltage (U_{cap}) on the signal intensity by NL181-MS/MS was studied for values ranging from 0 to 90 V. All the four compounds were tested, and the reference mixture presented maximal signal intensities for a capillary voltage of 50 V (Fig. 2(a)). This value was kept for all subsequent experiments.

The influence of the CE on the signal intensity was investigated for values ranging from 0 to 40 V. This work was carried out on four standard compounds and one mixture made up of 24 carbonyl compounds. In addition, increasing the CE up to 50 V was tested on decanal. The results are presented in Fig. 2(b). All other parameters were kept constant during this experiment. Decanal presented a maximum of signal intensity for approximately 30 V while the other standards reached their maximal signal intensity at 10 V. However, decanal was one of the compounds least influenced by the variation of CE voltage. Thus, its signal intensity was only doubled at 30 V compared to 10 V. As a result, this latter value was kept as the optimal CE voltage for all subsequent experiments. As expected, the four compounds tested have relatively dissimilar response factors when using the NL181-MS/MS method (Fig. 2). Thus, a comparison between the signal intensities obtained by

NL181 for all compounds at identical concentrations was carried out and is discussed in the next section.

Comparison of response factors for the 24 carbonyl compounds

All the 28 carbonyl compounds under study were analyzed after derivatization at equal concentration levels of 0.5 mM by neutral loss scanning of 181 amu using the above defined optimal conditions of capillary voltage and CE. The intensities of the signals were compared and normalized using K1 as the reference compound. The results are presented in Table 1. This normalization shows that aldehydes have clearly lower response factors than ketones, whatever the molecular environment, e.g.:

- A1 and A2 had response factors of 3.1 and 2.9%, respectively;
- enal compounds (A3, A4 and A5) had response factors ranging from 2.8 to 10%, while response factors of enone compounds (K3 and K4) were at least 35%.

Similar observations can be made for dicarbonyls and phenyl-containing carbonyls. Within the aldehyde compound class, the molecular environment did not have a significant influence on the signal intensity except that dialdehydes seemed to have a lower response factor than monoaldehydes. On the other hand, the ketone class highlighted that an unsaturation or a hydroxyl group in α of the ketone group systematically lowered the signal intensity. For example, K6 presented lower signal intensity than K5 and the same phenomenon was observed for enones (K3 and K4), diones (K9 and K10) and hydroxycarbonyl compounds (K7 and K8).

Oxoacids were studied in greater detail, since five oxoacids were involved in the present work. Kac1 and Kac4 had response factors of 2.7 and 6.7%, respectively, while α -oxoacids (Kac2, Kac3 and Kac5) were not detected. The resonance effect that was induced when an unsaturation was located in α of a ketone drastically affected the ionization/fragmentation of the hydrazones whatever the molecular environment and thus lowered the signal intensity. Moreover, the results obtained with oxoacids suggested that the signal intensity was enhanced when the distance between the ketone and the carboxyl group increased. Nevertheless, additional experiments involving a higher number of oxoacids would be required to confirm this observation, and the α -oxoacids were rarely reported in the literature contrarily to ω -oxoacids that have been often identified in atmospheric POM samples.^{38–43}

Reference mixture analysis

The comparative study of the 24 carbonyl compounds under study highlighted that the molecular environment had a significant influence on the signal intensity, e.g. some compounds such as α -oxoacids were not even detected at the 0.5 mM concentration level. It is obvious that the calibration of the functional group analysis method could not be based on a single reference compound, but on the study of mixtures containing numerous compounds representing all types of carbonyl compounds. In this manner, the variability of the response factors was taken

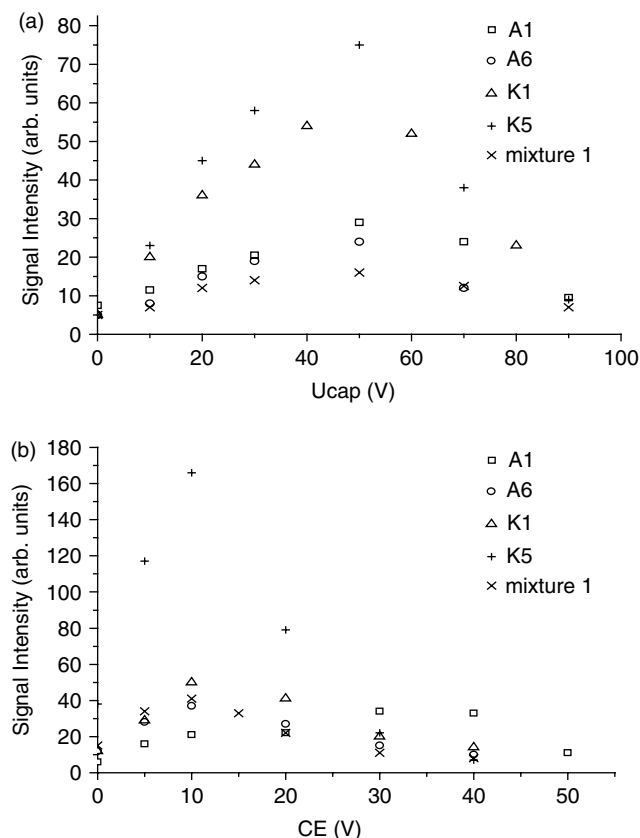


Figure 2. Evolution of the signal intensity obtained for four standard compounds and one reference mixture with (a) the capillary voltage and (b) collision energy.

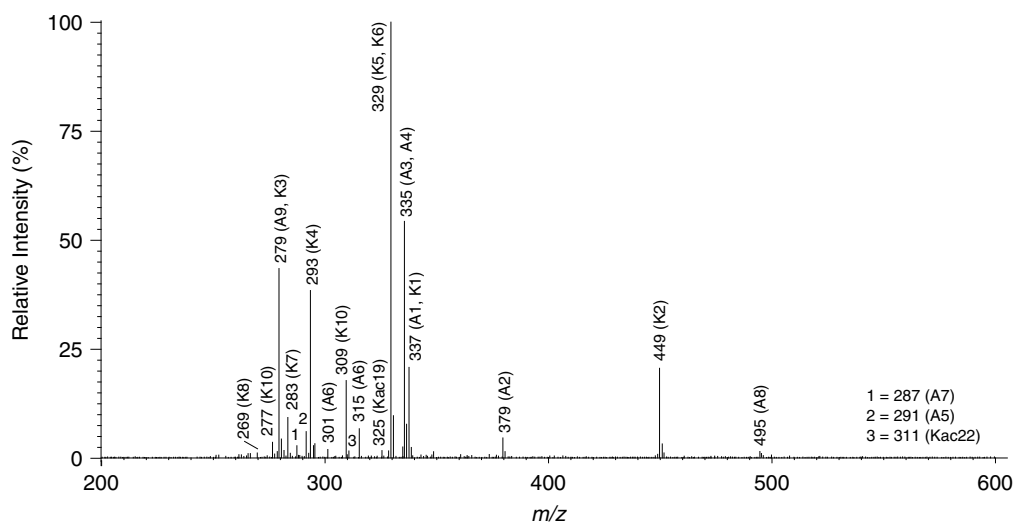


Figure 3. Mixture II average mass spectrum recorded between 0.25 and 0.45 min after injection. The numbers in brackets indicate the compounds associated to the mass peaks and correspond to the numbers in Table 1.

into account. Moreover, mixtures containing more than 20 carbonyls were more representative of environmental complex matrices such as atmospheric POM. The reference mixtures were prepared as described in the 'Experimental' section, and the individual concentrations of the 24 carbonyls were calculated randomly in order not to favor one particular type of carbonyl compound. After injection of the sample, the evolution of the NL181 signal *versus* time is studied and the maximum was obtained between 0.2 and 0.5 min. Thirty-five scans (between 0.25 and 0.45 min) were averaged and the resulting mass spectrum was used for further interpretation. This NL181 signal was summed from m/z 200 to 600 for the quantitative issues. The mass spectrum obtained for the analysis of a reference mixture (total concentration of 0.5 mM in terms of carbonyl functions) is presented in Fig. 3. The base peak (m/z 329) was attributed to K5 and K6 and 11 other peaks exceeding 5% were attributed to other compounds present in the analyzed mixture. Thus, among the 24 different carbonyl compounds constituting the reference mixture and present in various concentrations, 14 of the 20 detectable compounds were identified on the mass spectrum. Even though the response factors differ significantly from one compound to another, the analysis of a mixture by CNLS-MS/MS of 181 amu provides relevant information on the molecular weight of the components of the mixture. Unlike NMR or FT-IR experiments, an overview of the molecular weight of the detected compounds could be gathered using CNLS-MS/MS for functional group determination.

Robustness and performances

Obtaining accurate and quantitative data for carbonyl functional group determination associated with high sensitivity remains very challenging, mainly due to difficulties in signal assignment^{17,23,24} and the different response factors obtained for compounds of different molecular structures.^{16,44} The MS/MS method presented here does not suffer from signal assignment since the neutral loss is strictly characteristic of the carbonyl functional group. However, since each

carboxylic functional group gives different relative signal intensities, the present study suggests combining the use of reference mixtures containing a large number of different compounds to a statistical approach in order to overcome the quantification issue.

Two reference mixtures (mixtures I and II) containing the 24 carbonyls under study at random concentrations were first subjected to analytical tests of repeatability. The relative standard deviations (RSDs) calculated for the entire analytical procedure, including derivatization and analysis, were 5 and 3%, respectively, for mixtures I and II following seven repeated injections. These repeatability tests, performed at two different concentration levels (0.5 and 0.1 mM) for each mixture, attested the high reproducibility of the analytical procedure. However, the objective of the analytical method was to determine the concentration of carbonyl functional groups in complex mixtures of unknown composition. Therefore, the analytical error could not be based exclusively on a standard deviation determined for a couple of reference mixtures having somewhat arbitrary compositions. Because, in this work, carbonyl compounds were the targeted functional group and because the accurate composition of environmental samples are unknown, repeatability experiments were carried out taking this parameter into account by involving a wide panel of mixtures of carbonyls having different compositions. Consequently, 25 different reference mixtures were prepared as described in the 'Experimental' section, i.e. each mixture was composed of the 24 selected compounds at different random concentration levels while keeping the total molar concentration at the same level in terms of carbonyl functionalities. These 25 reference mixtures were all analyzed at the same 0.5 mM total molar concentration level and the calculated RSD was 19.5%. This RSD corresponds to the deviation induced by the arbitrary modification of the composition of the mixtures in addition to the deviation induced by the analytical procedure as calculated earlier using the reference mixtures I and II. As a result, it was estimated that the variability in the signal intensity of about

15% could be attributed to the composition change. These results show that the signal intensity depends virtually on the carbonyl functional group content and that the molecular composition has no significant influence. The method developed in this article is based on the complexity of the matrix to be analyzed, as it is generally the case for other functional group analysis techniques. According to these techniques, the low response factor of a few compounds, for example α -oxoacids in the present case, is compensated by the high sensitivity of other compounds. This statistical approach applied to reference mixtures containing 24 carbonyl compounds takes into account the potential bias introduced by the different response factors of the compounds under study. Also, the RSD below 20% enables robust measurements of the carbonyl functional group within environmental samples.

Three different composition reference mixtures having signal intensities near the mid-value obtained after analysis of the 25 mixtures were selected and subjected to calibration experiments. Triplicate analyses were performed at each

11 concentration levels ranging from 0.001 to 1 mM. A linear range was observed from 0.01 to 0.65 mM with a correlation factor (R^2) of 0.990 and the RSD of the triplicate analyses were always below 10%, at each concentration level. The results for all three mixtures presented similar intercepts, slopes and correlation factors. Thus, the variation of the signal intensity could only be attributed to the variation of the total carbonyl content, independently of the internal composition of the mixtures. On the other hand, the estimated detection ($DL = I_{\text{blank}} + 3\sigma_{\text{blank}}$) and quantification limits ($QL = I_{\text{blank}} + 10\sigma_{\text{blank}}$) were respectively 0.0035 mM and 0.01 mM, where I_{blank} was the average intensity for nine blank runs and σ_{blank} the corresponding standard deviation. These performances were similar to recent FT-IR experiments in terms of detection limits, but the precision of the measurements and the linearity of the calibration curves were much higher using the CNLS-MS/MS of m/z 181 method developed in the present study.¹⁸ Moreover, FT-IR measurements do not permit to distinguish aldehydes and ketones from other carbonyls such as carboxylic acids.^{16,44,45}

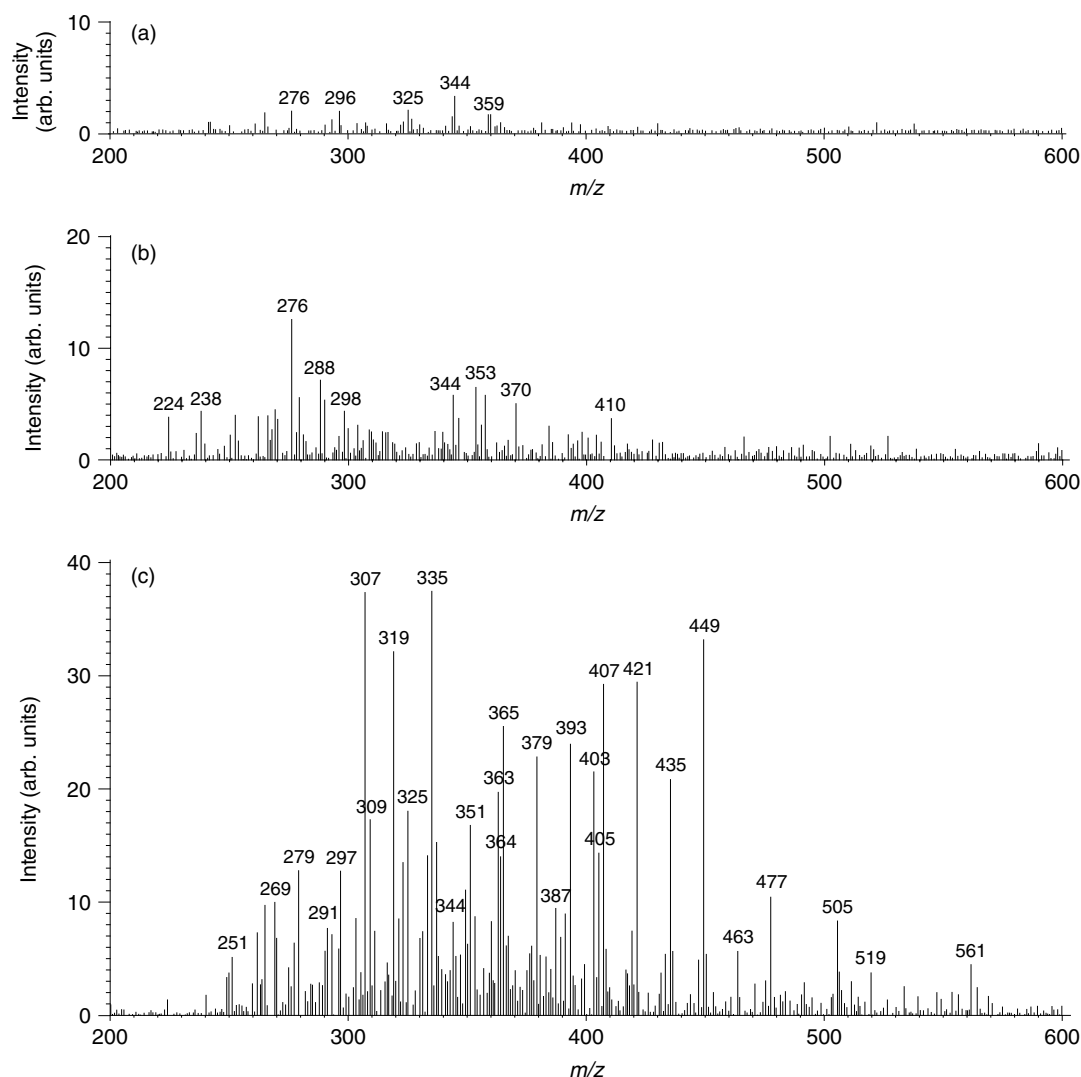


Figure 4. Mass spectra recorded between 0.25 and 0.45 min after injection for (a) a blank filter extract derivatized with PFPH and analyzed by NL181-MS/MS, (b) atmospheric POM sample with no PFPH addition, i.e. underivatized, analyzed by NL181-MS/MS, corresponding to the NL181 background in the sample and (c) atmospheric POM sample derivatized with PFPH and analyzed by NL181-MS/MS, corresponding to carbonyl functional group analysis.

Table 3. Sample concentrations in PM₁₀, organic carbon (OC), and carbonyl functional groups relative to the volume of aerosol, the PM₁₀ mass and the number of organic carbons of the sample

Sample (time UT, hhmm)	PM ₁₀ ^a (µg/m ³)	OC (µgC/m ³)	Carbonyls (nmol/m ³)	Carbonyls (pmol/µgPM ₁₀)	<i>n</i> (COC)/ <i>n</i> (C=O) ^b
Jul11 (0400–1600)	6.00	1.59	0.238 ± 0.046	39.71 ± 7.74	556 ± 108
Jul11–Jul12 (1600–0400)	7.69	2.04	0.217 ± 0.042	28.25 ± 5.51	782 ± 152
Jul12 (0400–1600)	12.06	2.13	0.362 ± 0.071	30.03 ± 5.86	490 ± 96
Jul12–Jul13 (1600–0400)	10.73	3.27	1.297 ± 0.253	120.91 ± 23.58	210 ± 41

^a Measured by TEOM (1400A, R and P).^b *n* refers the number of moles of carbon for total organic carbon (*n*(COC)) and for carbons bearing a carbonyl functional group (*n*(C=O)).

Application to atmospheric POM

The CNLS–MS/MS method developed here was applied to atmospheric particles collected at an urban background site located in an alpine valley. The mass spectra obtained for the analysis of one sample are presented in Fig. 4. A filter blank run testified that no carbonyls were initially present on the filter (Fig. 4(a)) and the samples were analyzed by NL181 before derivatization in order to measure the underivatized background in each sample (Fig. 4(b)). On the mass spectrum corresponding to the derivatized carbonyls (Fig. 4(c)), the [M + H]⁺ phenylhydrazone ions undergoing a neutral loss of 181 amu cover a mass range from *m/z* 240 to 580, which means the corresponding carbonyl molecular weights are 180 mass units lower, ranging from approximately 60 to 400 g/mol. The peak density is particularly high between *m/z* 240 and 420, where one ion appears at nearly each mass unit. The number of peaks detected confirms the high complexity of the POM matrix, as expected from the atmospheric POM, which originates from primary anthropogenic^{6,38,46–49} and biogenic sources^{50,51} as well as from the formation of secondary aerosol,^{12,52,53} resulting in a very wide panel of different carbonyl compounds having different molecular structures. Also, this complexity of the atmospheric POM simultaneously justifies and ensures the reliability of the approach. Moreover, the NL181 carbonyl mass spectrum presented offers a one-shot overview of the carbonyl content in the sample in terms of molecular weights, as neutral losses of 181 a.m.u are generally obtained by the fragmentation of the molecular ion (Table 1). Consequently, an apparent mass profile of the carbonyl content inside the sample is also gathered.

The concentration of the whole carbonyl content in the sample was calculated from the NL181 mass spectrum of the derivatized fraction after subtracting the signal obtained by NL181 of the underivatized fraction of the same sample. The concentrations obtained for the four samples ranged from 0.2 to 1.3 nmol/m³, i.e. 0.028 to 0.121 nmol/µg of particulate matter (D_p < 10 µm), considering RSDs of 19.5%, which include the deviation induced by composition change in the reference mixtures under study, and the results are presented in Table 3. According to the OC measurement and to the assumption that all the organic matter was extracted, it could also be deduced that 1 carbon atom over 210 was part of a carbonyl group in the most concentrated sample and 1 over 782 in the less concentrated one. FT-IR measurements presented in the literature, considering carboxylic acids in

addition to ketones and aldehydes, reported concentration levels of approximately 200 ng/m³ in urban aerosols,²² and ranging from 100 to 800 ng/m³ in marine samples and from 4 to 42 µg/mg⁵⁴ in urban air and vehicular tunnel POM. In order to carry out a rough comparison with the FT-IR techniques, the calculated molar content was converted to 38–230 ng/m³, i.e. 4.9 to 21.2 µg/mg of particulate matter, by considering from the mass spectra obtained, an average molecular weight of 175 g/mol for the initial carbonyl compounds. In spite of different sample materials and analytical instrumentations, the NL181 results were consistent with those obtained by FT-IR. On the other hand, the results obtained by quantifying carbonyl compounds at the molecular level using chromatographic techniques generally range from the pg/m³ level to a few ng/m³ in terms of individual compound concentrations.^{40,42,43,46,49,50} Even if the differences in sampling materials and analytical techniques restrain the relevance of the comparison, the appropriate order of magnitude of the results obtained by the present functional group analysis method confirms its reliability, when compared to FTIR and molecular speciation measurements.

CONCLUSIONS

A new method for the determination of carbonyl functional groups was developed using tandem mass spectrometry in the neutral loss mode. This approach was tested on 25 reference mixtures of different composition, containing 24 carbonyl standards at randomly selected concentrations. The repeatability and calibration tests were satisfying as they resulted in an analytical RSD below 5% and in a linear range between 0.01 and 0.65 mM with a detection limit calculated at 0.0035 mM. Thus, the relative deviation induced by changing the composition of the mixture, while keeping the total concentration in carbonyl functional groups constant, was less than 20%.

This method provides very accurate results compared to other functional group analysis techniques such as FT-IR and H-NMR. Moreover, the use of tandem mass spectrometry gave additional information concerning the molecular weights of the detected compounds. The application of the procedure investigated in this study proved that it fulfilled all the requirements for application to environmental measurements and more particularly to the determination of the carbonyl content in atmospheric POM. It should solve

one of the main issues in atmospheric measurements, i.e. completing the mass balance when analyzing POM and provide chemical information of major interest for hygroscopic, reactivity, impact on human health or source apportionment studies.

For molecular speciation matters, coupling the NL181 detection method to an appropriate LC separation technique could offer interesting perspectives for the specific detection of carbonyl components inside a complex mixture sample. However, and according to the aim of developing a functional group analysis method, chromatographic separation prior to MS/MS detection does not appear as an appropriate answer to the main issues. It would result in an extremely high number of chromatographic peaks together with a number of unresolved or weakly resolved peaks and potential co-elution of different carbonyl compounds. PFPH derivatization additionally produces *E* and *Z* isomers even adding to the difficulty in obtaining proper resolution. Moreover, reliable quantification would require standards and calibration for all the identified compounds.

Acknowledgements

This work has been supported by ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie) and by the 'Region Provence Alpes Cote d'Azur' and the Ministry of the Environment of France through the research program 'PRIMEQUAL' and a research grant for J. Dron. All of them are gratefully acknowledged.

The authors also acknowledge J.L. Besombes (LCME, Chambéry) and J.L. Jaffrezo (LGGE, Grenoble) for the sample collection and OC measurements.

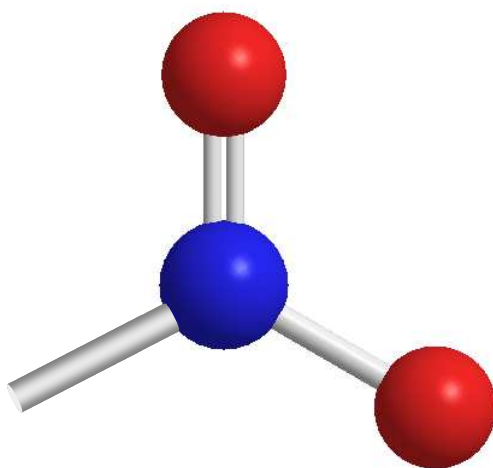
REFERENCES

- Kanakidou M, Seinfeld JH, Pandis SN, Barnes I, Dentener FJ, Facchini MC, Van Dingenen R, Ervens B, Nenes A, Nielsen CJ, Swietlicki E, Putaud JP, Balkanski Y, Fuzzi S, Horth J, Moortgat GK, Winterhalter R, Myhre CEL, Tsigaridis K, Vignati E, Stephanou EG, Wilson J. Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2005; **5**: 1053.
- Putaud JP, Raes F, Van Dingenen R, Brüggemann E, Facchini MC, Decesari S, Fuzzi S, Gehrig R, Hüglin C, Laj P, Lorbeer G, Maenhaut W, Mihalopoulos N, Müller K, Querol X, Rodriguez S, Schneider J, Spindler G, Ten Brink H, Tørseth K, Wiedensohler A. A European aerosol phenomenology – 2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 2004; **38**: 2579.
- Kunzli N, Kaiser R, Medina S, Studnicka M, Chanel O, Filliger P, Herry M, Horak F Jr, Puybonnieux-Textier V, Quenel P, Schneider J, Seethaler R, Vergnaud JC, Sommer H. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *Lancet* 2000; **356**: 795.
- Samet JM, Dominici F, Currier FC, Coursac I, Zeger SL. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987–1994. *New England Journal of Medicine* 2000; **343**: 1742.
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC). In *The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report*, Houghton JT, Ding Y, Griggs DJ, Noguer M, van der Linden PJ, Dai X, Maskell K, Johnson CA (eds). Cambridge University Press: New York, 2001.
- Rogge WF, Hildemann LM, Mazurek MA, Cass GR, Simoneit BRT. Sources of fine organic aerosols. 2. Nona catalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks. *Environmental Science and Technology* 1993; **27**: 636.
- Fraser MP, Cass GR, Simoneit BRT. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere. *Atmospheric Environment* 1999; **33**: 2715.
- Turpin BJ, Saxena P, Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects. *Atmospheric Environment* 2000; **34**: 2983.
- Williams JD, Burinsky DJ. Mass spectrometric analysis of complex mixtures then and now: the impact of linking liquid chromatography and mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 2001; **212**: 111.
- Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit BRT. Measurement of emissions from air pollution sources. 5. C₁–C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles. *Environmental Science and Technology* 2002; **36**: 1169.
- Cappiello A, De Simoni E, Fiorucci C, Mangani F, Palma P, Trufelli H, Decesari S, Facchini MC, Fuzzi S. Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by ESIMS/MS. *Environmental Science and Technology* 2003; **37**: 1229.
- Hamilton JF, Webb PJ, Lewis AC, Reviejo MM. Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxyl radicals. *Atmospheric Environment* 2005; **39**: 7263.
- Fuzzi S, Andreae MO, Huebert BJ, Kulmala M, Bond TC, Boy M, Doherty SJ, Guenther A, Kanakidou M, Kawamura K, Kerminen V-M, Lohmann U, Russel LM, Pöschl U. Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006; **6**: 2017.
- Zhang Q, Alfarra MR, Worsnop DR, Allan JD, Coe H, Canagaratna MR, Jimenez JL. Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry. *Environmental Science and Technology* 2005; **39**: 4938.
- Palen EJ, Allen DT, Pandis SN, Paulson S, Seinfeld JH, Flagan RC. Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photooxidation of 1-octene. *Atmospheric Environment* 1993; **27**: 1471.
- Kaplan IR, Gordon RJ. Non-fossil-fuel fine-particle organic carbon aerosols in southern California determined during the Los Angeles aerosol characterization and source apportionment study. *Aerosol Science and Technology* 1994; **21**: 343.
- Blando JD, Porcja RJ, Li T-H, Bowman D, Liou PJ, Turpin BJ. Secondary formation and the smoky mountain aerosol: an examination of aerosol polarity and functional group composition during SEAVS. *Environmental Science and Technology* 1998; **32**: 604.
- Blando JD, Porcja RJ, Turpin BJ. Issues in the quantification of functional groups by FTIR spectroscopic analysis of impactor-collected aerosol samples. *Aerosol Science and Technology* 2001; **35**: 899.
- Maria SF, Russell LM, Turpin BJ, Porcja RJ. FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean. *Atmospheric Environment* 2002; **36**: 5185.
- Edney JD, Kleindienst TE, Conner TS, McIver CD, Corse EW, Weathers WS. Polar organic oxygenates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States. *Atmospheric Environment* 2003; **37**: 3947.
- Hallquist M, Boman J. Analysis of organic substances and trace elements in aerosol samples using Fourier transform infrared and total reflection X-ray fluorescence methods, initial experiments. *Spectrochimica Acta* 2004; **59**: 1193.
- Reff A, Turpin BJ, Offenberg JH, Weisel CP, Zhang J, Morandi M, Stock T, Colome S, Winer A. A functional group characterisation of organic PM_{2.5} exposure: results from the RIOPA study. *Atmospheric Environment* 2007; **41**: 4585.
- Decesari S, Facchini MC, Fuzzi S, McFiggans GB, Coe H, Bower KN. The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia. *Atmospheric Environment* 2005; **39**: 211.

24. Nelson PN, Baldock JA. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ^{13}C NMR and elemental analyses. *Biogeochemistry* 2005; **72**: 1.
25. Helfrich M, Ludwig B, Buurman P, Flessa H. Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy. *Geoderma* 2006; **136**: 331.
26. Suzuki Y, Kawakami M, Akasaka K. ^1H NMR applications for characterizing water-soluble organic compounds in urban atmospheric particles. *Environmental Science and Technology* 2001; **35**: 2656.
27. Tagliavini E, Moretti F, Decesari S, Facchini MC, Fuzzi S, Maenhaut W. Functional group analysis by H NMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC field campaign. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2006; **6**: 1003.
28. Dron J, Eyglunet G, Temime-Roussel B, Marchand N, Wortham H. Carboxylic acid functional group analysis using constant neutral loss scanning-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2007; **605**: 61.
29. Williams TTJ, Perreault H. Selective detection of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by electrospray ionisation mass spectrometry and constant neutral loss scanning. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2000; **14**: 1474.
30. Kostianen R, Kotiaho T, Kuuranne T, Auriola S. Liquid chromatography/atmospheric pressure ionization-mass spectrometry in drug metabolism studies. *Journal of Mass Spectrometry* 2003; **38**: 357.
31. Ciupek JD, Cooks RG, Wood KV, Ferguson CR. Mass spectrometry/mass spectrometry: capabilities and applications to fuel-related materials. *Fuel* 1983; **62**: 829.
32. Ho SSH, Yu JZ. Determination of airborne carbonyls: comparison of a thermal desorption/GC method with the standard DNPH/HPLC method. *Environmental Science and Technology* 2004; **38**: 862.
33. Sheen JF, Her GR. Application of pentafluorophenyl hydrazine derivatives to the analysis of nabumetone and testosterone in human plasma by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2004; **380**: 891.
34. Marchand N, Besombes JL, Chevron N, Masclet P, Aymoz G, Jaffrezou JL. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys: sources and temporal patterns. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2004; **4**: 1167.
35. Birch ME, Cary RA. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Science and Technology* 1996; **25**: 221.
36. Aymoz G, Jaffrezou JL, Chapuis D, Cozic J, Maenhaut W. Seasonal variation of PM10 main constituents in two valleys of the French Alps. I: EC/OC fractions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 2007; **7**: 661.
37. Letzel T, Pöschl U, Rosenberg E, Grasserbauer M, Niessner R. In-source fragmentation of partially oxidized mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry coupled to liquid chromatography. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 1999; **13**: 2456.
38. Jakober CA, Charles MJ, Kleeman MJ, Green PG. LC-MS analysis of carbonyl compounds and their occurrence in diesel emissions. *Analytical Chemistry* 2006; **78**: 5086.
39. Spaulding R, Charles MJ, Tuazon EC, Lashley M. Ion trap mass spectrometry affords advances in the analytical and atmospheric chemistry of 2-hydroxy-2-methylpropanal, a proposed photooxidation product of 2-methyl-3-buten-2-ol. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 2002; **13**: 530.
40. Kawamura K, Kasukabe H, Barrie LA. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations. *Atmospheric Environment* 1996; **30**: 1709.
41. Kawamura K. Identification of C2-C10 ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C2-C3 α -dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS. *Analytical Chemistry* 1993; **65**: 3505.
42. Li Y-C, Yu JZ. Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, ω -oxo-acids, midchain ketocarboxylic acids and aldehydes in atmospheric aerosol samples. *Environmental Science and Technology* 2005; **39**: 7616.
43. Sempéré R, Kawamura K. Trans-hemispheric contribution of C2-C10 α , ω -dicarboxylic acids and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions. *Global Biogeochemical Cycles* 2003; **17**: 1069.
44. Holes A, Eusebi A, Grosjean D, Allen DT. FTIR analysis of aerosol formed in the photooxidation of 1,3,5-trimethylbenzene. *Aerosol Science and Technology* 1997; **26**: 516.
45. Reff A, Turpin BJ, Porcja RJ, Giovenetti R, Cui W, Weisel CP, Zhang J, Kwon J, Alimokhtari S, Morandi M, Stock T, Maberti S, Colome S, Winer A, Shendell D, Jones J, Farrar C. Functional group characterization of indoor, outdoor, and personal PM2.5: results from RIOPA. *Indoor Air* 2005; **15**: 53.
46. Gogou AI, Apostolaki M, Stephanou EG. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis. *Journal of Chromatography A* 1998; **799**: 215.
47. Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit BRT. Measurement of emissions from air pollution sources. 1. C1 through C29 organic compounds from meat charbroiling. *Environmental Science and Technology* 1999; **33**: 1566.
48. Schauer JJ, Kleeman MJ, Cass GR, Simoneit BRT. Measurement of emissions from air pollution sources. 3. C1 through C29 organic compounds from fireplace combustion of wood. *Environmental Science and Technology* 2001; **35**: 1716.
49. Yassaa N, Cecinato A. Composition of torched crude oil organic particulate emitted by refinery and its similarity to atmospheric aerosol in the surrounding area. *Chemosphere* 2005; **60**: 1660.
50. Pio C, Alves AC, Duarte CA. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece. *Atmospheric Environment* 2001; **35**: 389.
51. Warscheid B, Hoffmann T. Structural elucidation of monoterpene oxidation products by ion trap fragmentation using on-line atmospheric pressure ionisation mass spectrometry in the negative mode. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2001; **15**: 2259.
52. Saxena P, Hildemann LM. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry* 1996; **24**: 57.
53. Glasius M, Duane M, Larsen RB. Determination of polar terpene oxidation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1999; **833**: 121.
54. Gordon RJ, Nirupam TJ, Brij SP. Characterization of aerosol organics by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy. *Environmental Science and Technology* 1988; **6**: 672.

CHAPITRE 4

FONCTION NITRO



RÉSUMÉ DE L'ARTICLE C

“Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter”

1. Introduction

La présence de la fonction chimique « nitro » (R-NO_2) dans la POM atmosphérique a été confirmée à maintes reprises et souvent sur des composés hautement toxiques, en particulier lorsqu'elle est associée aux hydrocarbures aromatiques polycycliques (nitro-PAH) (Gordon 1988, Vincenti 1996, Douce 1997, Zwirner-Baier 1999, Feilberg 2001, Crimmins 2006, Havey 2006, Kawanaka 2007), aux phénols (nitrophénols) (Lüttke 1997a & 1997b, Kohler 2003, Baroja 2004, Harrison 2005, Li 2006, Bishop 2007) et à des pesticides nitro-aromatiques contenant une ou plusieurs fonctions nitros (Dane 2006). Toutefois, certains nitroalcanes de moindre toxicité (Matthews 1980, Benes 1999, IARC 1999, Eberhardt 2003, Gaworski 2008) ont aussi été détectés dans la POM. Ces divers composés ont été mesurés par des méthodes de spéciation moléculaire, mais celles-ci ne permettent de déterminer qu'une fraction des composés nitrés présents dans un échantillon, généralement une dizaine de composés tout au plus.

Peu d'études ont à ce jour porté sur l'analyse fonctionnelle de groupes fonctionnels nitros. En raison de sa structure dénuée d'atomes de carbone et d'hydrogène, la NMR est difficilement applicable à la fonction R-NO_2 et n'a jamais été expérimentée à notre connaissance. En revanche, quelques mesures par FT-IR ont permis la détermination globale des fonctions nitros dans la POM atmosphérique (Gordon 1988, Kaplan 1994, Holes 1997, Azambre 2006). Les inconvénients de l'analyse par FT-IR recensés pour les fonctions carboxyliques et carbonyles s'appliquent aussi à la fonction nitro, comme une mauvaise prise en compte de la matrice étudiée (Gordon 1988, Kaplan 1996) ou un étalonnage réalisé sur un nombre restreint de composés (Holes 1997), même si ce dernier point n'est pas intrinsèque à l'analyse par FT-IR.

L'analyse fonctionnelle par spectrométrie de masse tandem (MS/MS) dispose à priori d'un potentiel intéressant, car le groupe fonctionnel nitro est connu pour fournir des fragments très caractéristiques tels que les fragments neutres NO (Williams 2000, Kawanaka 2007) et NO_2 (Noyes Dotter 1996, Puig 1997, Kohler 2003), et l'ion produit NO_2^- (Vincenti 1996, Bezabeh 1997, Havey 2006, Dane 2006). La méthodologie utilisée pour le développement de la méthode est identique à celle utilisée pour les fonctions carboxyliques et carbonyles. Ici, 16 composés nitrés ont été sélectionnés et étudiés afin de mettre au point une méthode quantitative pour l'analyse fonctionnelle. La méthode retenue a ensuite fait l'objet de tests de validation.

2. Choix de la méthode d'analyse

2.1. Fragmentation des composés nitrés

Une étude des ions formés par la fragmentation de 12 composés nitrés a été réalisée pour différentes valeurs d'énergie de collision (CE) et de tension du capillaire (Ucap). Les principaux fragments issus de la fragmentation de ces 12 composés sont les fragments neutres H₂O (18 amu) et NO (30 amu) ainsi que l'ion NO₂⁻ (*m/z* 46) (Article C, Tableau 2). En ionisation négative, la perte du fragment neutre H₂O était fréquente lors de la fragmentation des fonctions carboxyliques et hydroxyles. Ce fragment neutre n'est donc pas adapté à l'analyse sélective des fonctions R-NO₂. Le neutre NO et l'ion NO₂⁻, observés pour 5 et 8 composés standard respectivement, sont par contre spécifiques de la fonction nitro (Vincenti 1996, Bezabeh 1997, Williams 2000, Havey 2006, Dane 2006, Kawanaka 2007).

2.2. Comparaison des modes NL 30 et PAR 46

Les méthodes de balayage par perte de neutre NO (30 amu, NL 30) et de balayage des ions précurseurs de NO₂⁻ (*m/z* 46, PAR 46), ont été comparées pour les 16 composés nitrés (Article C, Tableau 1).

- L'analyse en NL 30 confirme l'efficacité de cette méthode pour déterminer les nitro-PAH (Williams 2000, Kawanaka 2007), mais aussi les nitrophénols. Le composé N12 (acide 3-nitrophthalique) qui est également détecté, suggère que cette méthode est adaptée à l'ensemble des composés nitrés dont la fonction nitro est directement liée à un cycle aromatique. En revanche, en l'absence de cycle aromatique, les fonctions nitros ne sont pas détectées.
- En PAR 46, tous les composés à l'exception des nitroalcanes sont détectés. Cette technique semble moins sensible pour les nitrophénols et les nitro-PAHs que le mode NL 30, mais permet d'obtenir un signal pour une plus large gamme d'espèces nitrées et notamment pour les multifonctionnels N5 à N9. Le signal est donc moins dépendant de l'abondance relative des espèces nitrées présentes dans l'échantillon et un plus grand nombre de fonctions nitros peuvent être prises en compte dans l'analyse. Ces deux critères ont conduit à retenir le mode PAR 46 pour l'analyse des fonctions nitros.

3. Analyse de mélanges références

3.1. Validation de la méthode d'analyse

Au total, 23 mélanges références incluant les 16 composés préalablement sélectionnés ont été réalisés. Les concentrations individuelles de chaque composé ont été déterminées aléatoirement dans chaque mélange référence. La répétabilité analytique a été déterminée sur 2 mélanges distincts et à deux niveaux de concentration totale en fonctions nitros. Les coefficients de variation montrent une RSD < 10 % (N = 7). Afin de prendre en compte la variabilité du signal induite par le changement de la composition interne de l'échantillon, 23 mélanges références contenant la même concentration totale en fonctions nitros, mais dont les

concentrations en composés individuels ont été déterminées aléatoirement pour chacun, ont été analysés. Les résultats montrent que la RSD est de 18,3 % et 13,8 %, respectivement pour des concentrations de 0,1 mM et 0,025 mM. Ces résultats prennent en compte l'incertitude liée à la préparation des standards, l'erreur analytique et l'erreur due à la variation de composition interne. Si l'on retranche l'erreur analytique, l'erreur induite par le changement de composition interne des mélanges de composés nitrés est inférieure à 10 %.

La calibration a été effectuée sur des mélanges dont l'intensité du signal est proche de la moyenne obtenue pour l'analyse des 23 mélanges à concentrations totales en fonctions nitros égales. Des domaines de linéarité ont été obtenus entre 0,01 mM et 0,25 mM avec des coefficients de corrélation $R^2 > 0,990$ pour les 3 mélanges étudiés (article C et Chapitre II-5, mélanges NO₂/2, NO₂/3 et NO₂/4). Le mélange NO₂/1 faisant partie des mélanges produisant les plus faibles réponses, il n'a pas été retenu pour la calibration. Les limites de détection (LD = 0,001 mM) et de quantification (LQ = 0,01 mM) ont été calculées sur la base du signal mesuré en PAR 46 pour l'injection de méthanol. Ces résultats de reproductibilité et de calibration prennent en compte l'erreur analytique mais aussi l'erreur induite par la variabilité dans la composition des mélanges références. Aussi, ils montrent que la méthode est applicable pour la mesure quantitative des fonctions nitros dans des échantillons de POM atmosphérique.

3.2. *Artefact de la fonction nitrate et application à l'aérosol*

La fonction nitrate (R-ONO₂), de structure proche de la fonction nitro (R-NO₂), peut potentiellement conduire, par fragmentation dans la cellule de collision, au même fragment neutre (NO) et au même ion produit (NO₂⁻). Les fonctions nitrates constitueraient alors un artefact de mesure important lors de l'analyse d'échantillons réels. Cet artefact a été étudié sur 3 composés (HNO₃, N17 et N18). Dans les deux premiers cas, l'ion NO₂⁻ provient uniquement de la fragmentation dans la cellule de collision de l'ion NO₃⁻ ($m/z = 62$) formé préalablement dans la source d'ionisation. Si le signal obtenu en PAR 46 n'est considéré que pour des fragments de m/z supérieurs à 62, la présence d'ions NO₃⁻ n'interfère pas lors de l'analyse des fonctions nitros. Seul l'ion moléculaire de N18 a pu être fragmenté dans la cellule de collision, produisant des ions NO₂⁻ et NO₃⁻. L'artefact induit par les fonctions nitrates semble donc pouvoir être vérifié, au moins qualitativement, en réalisant en parallèle une analyse par balayage des ions précurseurs de NO₃⁻ ($m/z = 62$).

L'impact des éventuelles interférences induites par les fonctions nitrates et la confirmation de l'applicabilité de la méthode d'analyse fonctionnelle par PAR 46 sur des échantillons de POM atmosphérique ont été vérifiés. La méthode a ainsi été expérimentée sur quelques échantillons issus d'expériences de photooxydation de l'*o*-xylène en chambre de simulation atmosphérique et de prélèvements réalisés en milieu périurbains dans la vallée de Chamonix. Le fait que les gammes de masses où sont détectés les ions en PAR 46 et en PAR 62 soient bien différenciés minimise fortement l'impact potentiel de l'artefact des nitrates sur la mesure

des fonctions nitros. Enfin, les résultats de mesures obtenus sont en accord avec ceux de la FT-IR et des techniques de spéciation moléculaire.

4. Article C, “Precursor ion scanning-mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter”

Julien Dron, Ehgere Abidi, Imad El Haddad, Nicolas Marchand, Henri Wortham

Analytica Chimica Acta 618 (2008) 184-195.

available at www.sciencedirect.comjournal homepage: www.elsevier.com/locate/aca

Precursor ion scanning–mass spectrometry for the determination of nitro functional groups in atmospheric particulate organic matter

Julien Dron*, Ehgere Abidi, Imad El Haddad, Nicolas Marchand, Henri Wortham

Laboratoire Chimie Provence (UMR 6264), Équipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique, Universités d'Aix-Marseille I, II et III-CNRS, 3 place Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2008

Received in revised form

23 April 2008

Accepted 27 April 2008

Published on line 2 May 2008

Keywords:

Functional group analysis
Tandem mass spectrometry
Precursor ion scanning
Nitro compounds
Particulate organic matter

ABSTRACT

An analytical method for the quantitative determination of the total nitro functional group (R-NO₂) content in atmospheric particulate organic matter is developed. The method is based on the selectivity of NO₂⁺ (*m/z* 46) precursor ion scanning (PAR 46) by atmospheric pressure chemical ionization–tandem mass spectrometry (APCI–MS/MS). PAR 46 was experimented on 16 nitro compounds of different molecular structures and was compared with a neutral loss of NO (30 amu) technique in terms of sensitivity and efficiency to characterize the nitro functional groups. Covering a wider range of compounds, PAR 46 was preferred and applied to reference mixtures containing all the 16 compounds under study. Repeatability carried out using an original statistical approach, and calibration experiments were performed on the reference mixtures proven the suitability of the technique for quantitative measurements of nitro functional groups in samples of environmental interest with good accuracy. A linear range was obtained for concentrations ranging between 0.005 and 0.25 mM with a detection limit of 0.001 mM of nitro functional groups. Finally, the analytical error based on an original statistical approach applied to numerous reference mixtures was below 20%. Despite of potential artifacts related to nitro-alkanes and organonitrates, this new methodology offers a promising alternative to FT-IR measurements. The relevance of the method and its potentialities are demonstrated through its application to aerosols collected in the EUPHORE simulation chamber during *o*-xylene photooxidation experiments and in a suburban area of a French alpine valley during summer.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

It is now well established that particulate organic matter (POM) has a significant impact on climate, and on indoor and outdoor air quality [1–3]. A precise estimation and comprehension of its formation mechanisms, sources, reactivity, and toxicity are of major interest in order to reduce the uncertainties concerning the role of POM. Complete and accurate compositional

data is a prerequisite to carry out such researches and numerous analytical studies focusing on chemical speciation have been developed. Atmospheric POM is a very complex matrix composed of hundreds or more likely thousands of organic compounds including humic-like substances (HULIS) as major components [4–7]. Molecular speciation techniques generally carried out by GC/MS and LC/MS do not allow an exhaustive characterization of POM due to insufficient resolution and

* Corresponding author. Tel.: +33 4 91 10 65 90; fax: +33 4 91 10 63 77.

E-mail address: julien.dron@univ-provence.fr (J. Dron).

0003-2670/\$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

doi:10.1016/j.aca.2008.04.057

identification issues [4,8]. Consequently, at best approximately 20% of the POM mass balance can be completed using those advanced techniques [8–12]. On the other hand, total organic carbon (OC/EC) and more recently aerosol mass spectrometer (AMS) measurements provide only limited information relative to the chemical composition [13–15].

An analytical alternative is offered by functional group analysis which provides valuable and complementary information regarding the chemical composition of complex mixtures. The description of the atmospheric POM environmental matrix through chemical functional group characterization is of main interest because it produces valuable results regarding aerosol oxidation state, hygroscopicity and probably sources. Functional group determination is traditionally performed using Fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy [2,16–21]. Nevertheless, the main limitations of this technique are a relatively poor robustness and a difficulty in gathering quantitative results [10,17,21]. Recent studies using proton or carbon nuclear magnetic resonance (^1H and ^{13}C NMR) succeeded in determining quantitatively several functional groups such as hydroxyl and carboxylic groups in atmospheric POM [14,22] or carbonyls in soil organic matter [23,24]. However, quantitative studies using NMR are still challenging due to difficulties in signal assignment and high detection limits, especially using ^{13}C NMR.

Tandem mass spectrometry associated to soft ionization techniques such as atmospheric pressure ionization (API) offers an interesting alternative to FT-IR and NMR for the measurement of chemical functional groups in complex mixtures. Both the precursor ion (PAR-MS/MS) and the neutral loss (NL-MS/MS) scanning modes were used for the specific analysis of particular compound classes within a mixture of unknown composition. They were particularly employed for drug metabolite screenings [25]. PAR-MS/MS was used in a recent work for the qualitative determination of organosulfate and organonitrate contents in atmospheric particles by monitoring the precursor ions of HSO_4^- (m/z 97) and NO_3^- (m/z 62), respectively, producing very promising results [26]. On the other hand, two separate NL-MS/MS methods were recently applied to the quantitative determinations of carboxylic and carbonyl functional groups in POM after their derivatization into methyl esters and pentafluorophenyl hydrazones, respectively [27,28]. The results obtained by all these studies demonstrate that MS/MS techniques are well suited to the determination of a particular family of compounds and to any functional group measurement provided that a neutral or charged fragment, characteristic and specific to the function under study, could be monitored. Compared to FT-IR and NMR techniques, additional information can be gathered employing these MS/MS techniques as they provide apparent molecular weight profiles, which are potentially valuable for POM source identification, reactivity and formation mechanisms as suggested recently by the deconvolution algorithms developed for AMSs [10].

Nitro compounds (R-NO_2) constitute a functional group of interest since it was identified in atmospheric POM under highly carcinogen forms such as nitro polycyclic aromatic hydrocarbons (nitro-PAHs) [29–35], nitrophenols [36] or nitro-substituted pesticides [37]. Moreover, other nitro compounds presenting lower toxicity such as nitro-alkanes or nitro-olefins

may be found in the air. These compounds, formed by high-temperature processes [38], were identified in vehicle exhaust [39] and tobacco smoke [40]. Finally, emissions of nitro-alkanes such as 2-nitropropane occur during their production process and use as solvent for inks, adhesives, paints and coatings [41]. Accordingly, particulate nitro compounds should constitute a very complex part of the aerosols, being composed of dozens of different compounds. The NMR techniques mentioned above require the presence of a carbon or a hydrogen atom within the functional group under study to be operative. Thus, to date, the measurement of nitro functional groups are exclusively carried out using FT-IR [42] with the relatively low accuracy associated to this technique and a quantification method strictly based on nitro-aromatic standards. Speciation techniques, requiring chromatographic separation prior to MS detection, have been applied to quantify selected nitro-PAHs in atmospheric POM, but presumably representing a limited fraction of the whole nitro functional group content [33,35,43,44]. Using MS/MS instrumentation, the monitoring of the neutral loss of NO (30 amu) [33,35], the neutral loss of NO_2 (46 amu) [30,36,45] and the precursor ions of NO_2^- (m/z 46) [31,32,34,37] can be possibly used to characterize the nitro functional group. As a result, in the present work, monitoring the neutral loss of NO and the precursor ions of NO_2^- are investigated in detail over a panel of compounds having different molecular structures. A quantitative and direct flow injection method for the determination of the total nitro functional group content of atmospheric POM is developed by means of a statistical approach and the method is applied to different atmospheric POM samples.

2. Experimental

2.1. Chemicals and preparation of standard solutions

Nitro-alkanes, nitro-oxygenated compounds, nitro-PAHs, nitrophenols and other nitro-aromatics are listed in Table 1. The 16 nitro compounds were purchased from Sigma-Aldrich (St. Quentin Fallavier, France) except 1-nitrohexane (N1) and 2-nitrophenol (N10) purchased from Fluka (Buchs, Switzerland) and the 3 nitrate compounds, nitric acid 68% (v/v), isobutyl nitrate (N17) and isosorbide 5-mononitrate (N18) obtained from VWR-Prolabo (Briare, France), Aldrich and Acros (Geel, Belgium), respectively. Individual stock solutions were prepared in methanol (Sigma, Chromasolv for HPLC analysis 99.9%) except nitro-PAHs in dichloromethane (Fluka). The concentrations of these solutions were 100 mM, except 2,7-dinitrofluorene (N15) prepared at 10 mM because of its lower solubility.

In addition, 23 reference mixtures containing the 16 nitro compounds were prepared in methanol from the individual stock solutions. Each mixture had its own specific composition, but the total concentrations in terms of nitro groups were 100 mM in all the 23 reference mixtures. However, the individual concentrations of the 16 compounds constituting the reference mixtures were established using the Excel® random number generator in order not to favor a particular class of compound over another. They ranged from 0.03 to 14.42 mM, covering approximately 3 orders of magnitude. For the three

Table 1 – Major product ions observed for the fragmentation of the $[M-H]^-$ molecular ions of the 16 nitro compounds and 3 nitrates. Base peaks are in bold and the relative intensities (%) of the m/z 46 ions are indicated in brackets when different from 100%

#	$[M-H]^-$	Major product ions of $[M-H]^-$
Nitro-alkanes		
N1: 1-nitrohexane	130	112
N2: 1-nitropentane	116	98
N3: nitrocyclopentane	114	96
N4: 2,3-dimethyl-2,3-dinitrobutane	175	157; 143
Nitro-oxygenated		
N5: 3-nitro-2-butanol	118	100; 82; 46 (65)
N6: 6-nitrohexanoic acid	160	142; 113; 83; 46
N7: 2-nitrocyclohexanone	142	46
N8: 2-methyl-2-nitropropyl methacrylate	186	118; 46
N9: methyl-4-nitrobutyrate	146	72; 60; 46 (40)
Nitro-aromatics		
N10: 2-nitrophenol	138	108; 46
N11: 2-methyl-4-nitrophenol	152	122; 106; 93; 46 (62)
N12: 3-nitrophthalic acid	210	166; 122; 92; 46 (84)
N13: <i>trans</i> - β -nitrostyrene	148	118; 100; 46
Nitro-PAHs		
N14: nitrofluorene	210	180; 46 (32)
N15: 2,7-dinitrofluorene	255	225; 209; 195; 179; 167; 46 (14)
N16: nitropyrene	247 ^a	217; 46 (63)
Nitrates		
N17: isobutyl nitrate	118	62; 46 ^b
N18: isosorbide 5-mononitrate	190	62; 46
HNO ₃ : nitric acid	62	46 ^b

^a N16 is ionized as $[M]^-$.^b In the case of isobutyl nitrate and nitric acid, the m/z 46 ion strictly originates from the fragmentation of NO₃⁻ (m/z 62).

reference mixtures used as example in this paper, 4 compounds had concentration levels below 2 mM in mixture I (N4, N11, N12, and N15), 2 in mixture II (N2 and N15) and 5 in mixture III (N5, N9, N12, N15, and N16); 5 compounds had concentration levels between 2 and 5 mM in mixture I (N1, N7, N13, N14, and N16), 4 in mixture II (N4, N7, N11, and N12) and 4 in mixture III (N3, N5, N11, and N14); 2 compounds had concentration levels between 5 and 8 mM in mixture I (N6 and N9), 10 in mixture II (N1, N3, N5, N6, N8, N9, N10, N13, N14, and N16) and 4 in mixture III (N1, N4, N7, and N13); and 5 compounds had concentration levels above 8 mM in mixture I (N2, N3, N5, N8, and N10), none in mixture II and 3 in mixture III (N2, N6, and N10).

2.2. Samples collection and preparation

Aerosol samples were collected in the EUPHORE simulation chamber (Valencia, Spain) during a photooxidation experiment of *o*-xylene initiated by HONO. Briefly, the EUPHORE outdoor smog chamber is a hemispherical 204 m³ Teflon bag using natural sunlight radiation [46]. Initial concentrations of *o*-xylene and HONO were, respectively, 600 ppb_v and 150 ppb_v in experiment A (04/30/2007) and 200 ppb_v and 100 ppb_v in experiment B (05/10/2007). Temperatures were 18.4 and 22.1 °C for experiments A and B, respectively. One sample per experiment was collected, at a flow rate of 1.5 m³ h⁻¹ on a 47 mm quartz fiber filter (QM-A, Whatman) downstream of a denuder. The latter was constituted of parallel paper

sheets impregnated with charcoal, and was adapted from the PC-Boss denuder [47], making it possible to remove volatile organic compounds. Sample collection lasted for the first 02:30 h of experiment A and for 06:40 h throughout experiment B.

The functional group analysis methodology was also applied on two atmospheric samples, collected at an urban background site located in the Chamonix alpine valley (France) during July 2007. The sampling site “Clos de l'Ours” and its environment are described in details by Marchand et al. [48]. Sampling was performed on quartz fiber filters (QM-A, Whatman) using a PM10 DA-80 high-volume sampler (30 m³ h⁻¹) during 12 h periods, from 04:00 to 16:00 h (UT) and from 16:00 to 04:00 h (UT).

The samples were stored at -15 °C in aluminum foil, sealed in polyethylene bags until analysis. The filters were extracted using an accelerated solvent extractor (ASE, Dionex) with a solvent mixture constituted of methanol/hexane (2/1, v/v). The operating conditions were as follows: 100 °C and 100 bar during 5 min. The extraction procedure was kept the same as in previous works [27,28], as multiple functional group determination should be pursued in the future.

The extracts were then concentrated to 5 mL using a Büchi (Postfach, Switzerland) rotary evaporator and finally evaporated to dryness under a gentle stream of nitrogen at room temperature. The dry extracts were dissolved in 1.5 and 1.0 mL of methanol for the samples collected in the simulation chamber and in the field, respectively.

During the field campaign in Chamonix, analyzes of carbonaceous matter (organic carbon (OC) and elemental carbon (EC)) were also carried out. The samples were collected on quartz Whatman QM-A filters previously fired during 2 h at 800 °C in order to lower the blank levels. The filters were set downstream from the same denuder as described above and collection was realized at a flow rate of $1.5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, on a 12-h basis. After sampling, the quartz filters were stored in Petri-slides wrapped in aluminium foil, placed in sealed polyethylene bags and stored at -15°C until analysis. Analyzes for OC and EC were performed in the Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement (LGGE, Grenoble) using the thermo-optical technique and pyrolysis correction by laser transmission (TOT method), on a Sunset Lab Analyzer [49]. The operating conditions were described in details elsewhere [50].

2.3. MS/MS

The MS and MS/MS analyzes were carried out on a Varian 1200 L triple quadrupole mass spectrometer equipped with an atmospheric pressure ionization chamber (APCI) and a Varian Prostar 210 high-performance liquid chromatography (HPLC) device. Samples and standards were injected directly into the APCI chamber at a flow rate of 0.5 mL min^{-1} of methanol by means of HPLC pumps. The injection volume was $100 \mu\text{L}$. The APCI was operated in the negative ionization mode for all experiments using synthetic air as nebulization gas and nitrogen as drying and auxiliary gas, delivered at pressures of 55, 12 and 3 psi, respectively. The temperatures of the nebulization and drying gas were 400 and 150°C , respectively. The intensity of the corona discharge was set at $7 \mu\text{A}$ and the shield voltage at 600 V. Argon was used as collision gas for the MS/MS experiments and was delivered at a pressure of 2 mTorr inside the collision cell. The mass spectra were recorded during 2 min with a scan time of 2 s and resolution was optimized for the highest S/N ratio, resulting in a resolution of 1.5 mass units on the first quadrupole and 0.8 mass units on the third quadrupole. The capillary voltage (U_{cap}) and the collision energy (CE) were submitted to optimization experiments and the results are discussed further in the paper.

3. Results and discussion

3.1. Analysis of individual nitro compounds

3.1.1. Fragmentation of nitro compounds

It is well known that fragmentation patterns, even inside the same class of compounds, are highly dependent on the molecular structure of the compounds under study when MS/MS experiments are associated to soft ionization techniques. However, functional groups may be distinguished because they often give rise to a specific neutral or charged fragment. In order to identify the neutral or charged fragments characteristic of the nitro functional group, the 16 nitro compounds under study were subjected to MS and MS/MS experiments at various U_{cap} and CE values. The main fragments observed on the $[\text{M}-\text{H}]^-$ product ion mass spectra are listed in Table 1. The neutral loss of H_2O was observed for 6 compounds (N1,

Table 2 – Optimal capillary voltages (U_{cap}) and collision energies (CE) obtained by PAR 46 for 8 of the 16 selected nitro compounds and for 2 reference mixtures

#	Optimal U_{cap} (V)	Optimal CE (V)	$I_{\text{compromise}}/I_{\text{optimal}}$
N5	50	12	0.97
N6	35	10	0.72
N7	40	15	1
N10	45	20	0.96
N11	60	20	0.87
N12	55	5	0.62
N15	80	15	0.72
N16	35	15	0.76
Mix I	50	15	1
Mix II	50	10	0.99

The intensities measured with the best compromise U_{cap} and CE values (50 and 15 V, respectively) are compared with the optimal values obtained for compound and reference mixture ($I_{\text{compromise}}/I_{\text{optimal}}$).

N2, N3, N4, N5 and N6) but is not strictly characteristic of the nitro functional group as it is frequently observed by fragmenting carboxylic and hydroxyl moieties [4,27,51,52]. On the other hand, the neutral loss of NO_2 (46 amu) specific to the nitro group [30,36,45] was only observed for 2 of the 12 compounds under study (N11 and N15). Only the neutral loss of NO (N10, N11, N15, and N16) and the NO_2^- product ion (N5, N6, N7, N10, N11, N12, N15 and N16) were strictly specific to nitro groups and had sufficient occurrences to be further investigated for functional group analysis. The NO_2^- ion occurred in the fragmentation of all compounds except nitro-alkanes while the loss of NO strictly occurred in the fragmentation of the nitro-PAHs and the nitro-aromatics, when the nitro group is directly linked to the aromatic ring.

3.1.2. Optimization of U_{cap} and CE

The capillary voltage, e.g. ion acceleration voltage located before the hexapôle, and the collision cell energy are known to have a great influence, respectively on the transmission efficiency of precursor ions in the first quadrupole, and on the fragmentation rate in the collision cell. In addition to molecular structure, these parameters are highly influencing the intensity of the signal obtained in MS/MS experiments. In the present study, because all the compounds have to be analyzed simultaneously, the optimization of these two parameters is required to determine a compromise allowing the best and most homogeneous detection of all the compounds under study whatever their molecular structure. The optimization experiments were carried out on 8 of the 16 compounds under study and the results obtained by NO_2^- precursor ion scanning (PAR 46) are reported in Table 2. The optimal U_{cap} and CE values ranged from 35 to 80 V and from 5 to 20 V, respectively. As a result, the average values $U_{\text{cap}} = 50 \text{ V}$ and $\text{CE} = 15 \text{ V}$ were assumed to be the best compromise. The results obtained by performing neutral loss scanning of NO (NL 30) on the same set of compounds were roughly identical, except for compound N5 which was not detected by NL 30. The optimal values obtained by PAR 46 were used for all the following analyzes.

3.1.3. Comparison of NL 30 and PAR 46

All the compounds under study were individually analyzed by the NL 30 and the PAR 46 methods and compared in terms of response factors expressed in relative intensities normalized to the signal intensity obtained for the 6-nitrohexanoic acid analyzed by the PAR 46 method. The results obtained are reported in Table 3. As expected, the molecular structure of the compounds under study has a great influence on the signal intensity. Neither NL 30 nor PAR 46 made it possible, the detection of nitro and dinitro-alkanes, but all of the other 12 compounds were detected by PAR 46 while only 8 out of 12 were detected by NL 30. It appears that NL 30 is well suited to the analysis of nitro-aromatics including nitro-PAHs as previously reported [33] with higher sensitivity than PAR 46. Also, the fragmentation of the $[M-H]^-$ ion of N13 into $[M-H-NO]^-$ was observed with a low efficiency in the product ion mode and was not anymore detectable in the NL 30 scanning mode under the selected conditions. On the other hand, the PAR 46 method enables the detection of oxygenated nitro compounds in addition to the nitro-aromatics and consequently provides a larger overview of the nitro functional group content inside the sample. As a result, PAR 46 monitoring was the most adapted method for global functional group analysis of nitro compounds. It was conserved for the further developments.

As expected from different molecular structure compounds, the relative responses using PAR 46 vary from

one compound to another. This potential bias also exists in the other functional group analysis techniques such as FTIR [53,54]. However, functional group analytical methods are somehow based on the complexity of the matrix. The compensation effects between different molecular structure compounds providing low and high-intensity signals will increase with increasing the complexity of the matrix, and consequently lower the impact of that potential bias [42]. Also, the impact of the composition change is here evaluated through a statistical analysis of numerous reference mixtures containing the 16 nitro compounds under study at various and random individual concentration levels.

3.2. Reliability and performances

3.2.1. Statistical analysis of reference mixtures and calibration

Reference mixtures were used to simulate the environmental complex mixtures of organic compounds such as POM and to evaluate the eventual matrix effects associated to this kind of samples. The mixtures were also employed to perform calibration, repeatability and other reliability tests concerning the PAR 46 method. The compounds were chosen according to the species expected in atmospheric POM. Therefore, the nitro-aromatics and the polyfunctional nitro compounds constituted the main part of the mixtures. Fig. 1 shows the typical

Table 3 – Comparison of the relative intensities (rel int, %) obtained for all the nitro compounds under study at 0.5 mM, injected individually using two different methods: CNLS-MS/MS of NO (NL 30), and PAR-MS/MS of NO₂⁻ (PAR 46)^a

#	[M-H] [−]	NL 30	PAR 46	
		Rel int ^a	Rel int ^a	Precursor ions (Peak rel int, %)
Nitros (R-NO ₂)				
N1	130	nd ^b	nd	nd
N2	116	nd	nd	nd
N3	114	nd	nd	nd
N4	175	nd	nd	nd
N5	118	0.4	4.9	118, 100 (5)
N6	160	0.6	100	321 (4), 160
N7	142	nd	3.9	174 (63), 142
N8	186	nd	1.0	186, 118 (81)
N9	146	nd	1.0	146 (78), 72 (43), 60
N10	138	150	35	138
N11	152	260	7.3	152
N12	210	2.5	55	210 (26), 166 (87), 122
N13	148	nd	1.3	180 (43), 166 (22), 148
N14	210	72	18	210
N15 ^c	255	140	2.6	255
N16	247 ^d	77	29	247
Nitrates (R-ONO ₂) ^e				
N17	118	nd	nd	nd
N18	190	nd	3.4	190
HNO ₃	62	nd	nd	nd

The precursor ions are detailed for the PAR 46 analyzes, with their relative intensities (base peaks are in bold).

^a Results are normalized to the response of the 6-nitrohexanoic acid analyzed by PAR 46.

^b nd, not detected.

^c N15 was injected at the 0.05 mM concentration level.

^d N16 is ionized as $[M]^-$.

^e In the case of nitrate analyzes by PAR 46, the nitrate anion (m/z 62) is not taken into account.

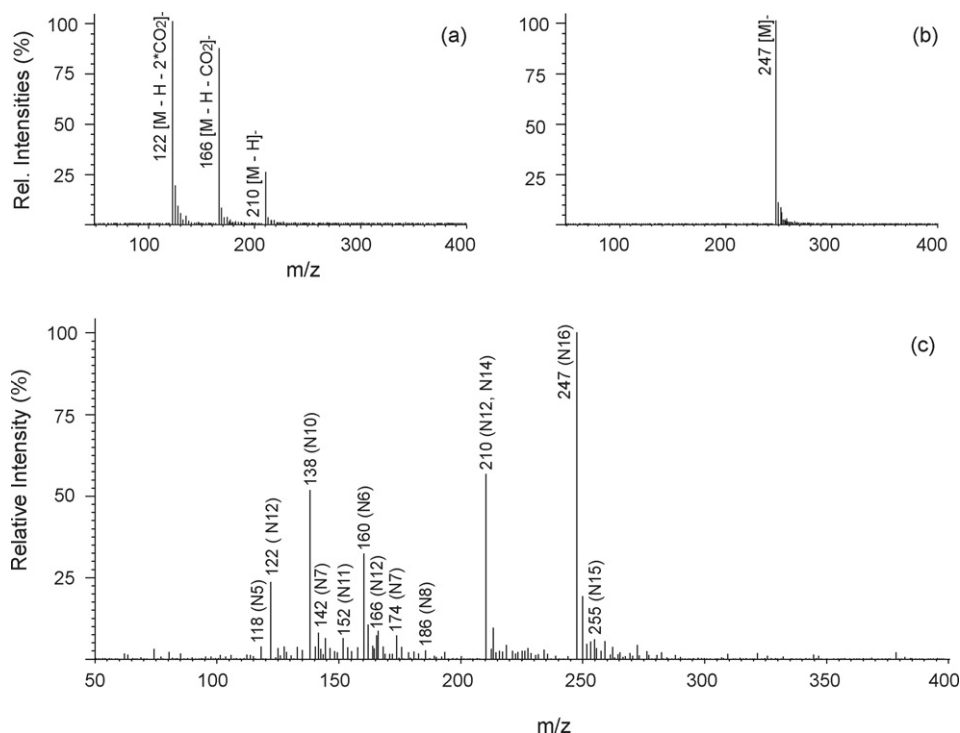


Fig. 1 – NO_2^- precursor ion (PAR 46) mass spectra of (a) 3-nitrophthalic acid (N12, 0.5 mM), (b) 1-nitropyrene (N16, 0.5 mM) and (c) of the reference mixture I (0.1 mM total concentration in nitro groups). Numbers between brackets indicate the compounds associated to the ion masses (see Table 1), the m/z 174 ion results from the fragmentation of N7 with a methanol adduct.

PAR 46 mass spectra of two individual compounds N12 and N16 (Fig. 1a and b, respectively) and a reference (mixture I, Fig. 1c). Here, the ions detected generally are the $[\text{M}-\text{H}]^-$ precursor ions of NO_2^- (M^- in the case of N16) but may also include secondary ions as in the case of the 3-nitrophthalic acid (N12). Also, no significant dimerization of the nitro compounds was observed within the APCI source and solvent adducts such as the methanol adduct on N7 appearing on the PAR 46 mass spectrum of mixture I remained occasional.

Repeatability tests were first carried out by injecting 7 times the same reference mixture. The relative standard deviations (R.S.D.s) were calculated for mixture II at concentration levels of 0.025 mM and 0.5 mM and for mixture III at 0.025 mM, and ranged from 3% to 9%. However, several parameters described earlier and associated to molecular structure and competition effects during ionization could affect the measurement of the nitro compounds inside a complex mixture. Therefore, 23 reference mixtures of different compositions but having equal concentrations in terms of nitro groups were prepared randomly as described in Section 2.1 and analyzed under the same MS/MS conditions using PAR 46. The intensities of the various ions obtained on each PAR 46 mass spectra were summed from m/z 50 to 600 for all the 23 mixtures. The results of these calculations are presented in Fig. 2. The X-axis, divided in intervals of 15%, represents the deviation of the relative responses of the different composition mixtures compared with the average value for which $X=0$. The Y-axis reports the number of mixtures for which the relative response was included inside one interval. This experiment was carried

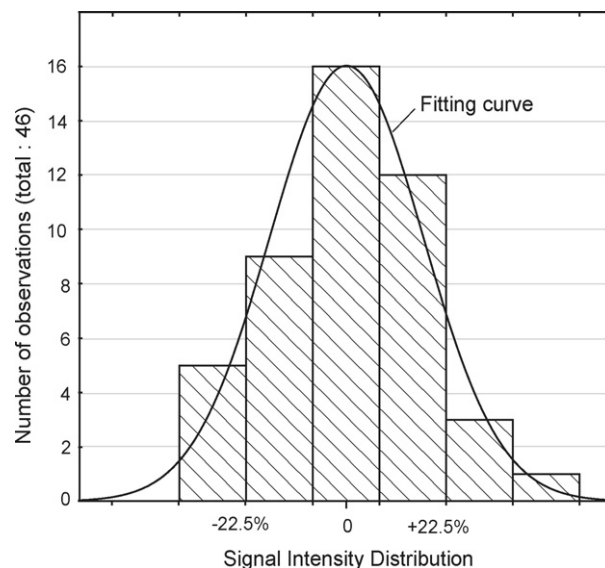


Fig. 2 – Statistical distribution of the relative responses obtained by injecting 23 different composition mixtures, all having a total nitro functional group molar concentration level of 0.1 mM (duplicate analysis). X-axis represents the deviation in the relative responses compared to the average value for which $X=0$. The number of mixtures for which S/N ratio was included inside one interval is represented on the Y-axis.

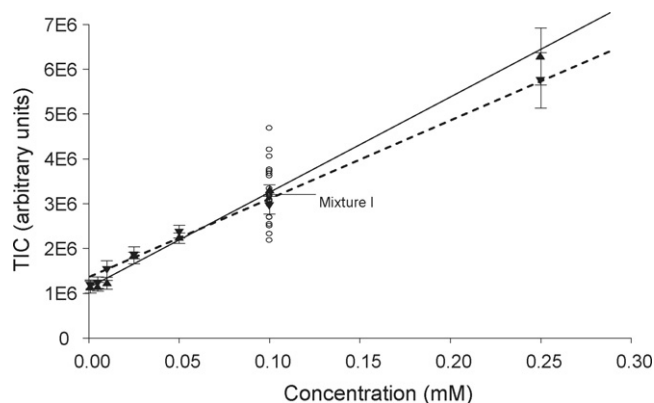


Fig. 3 – Calibration curves obtained for reference mixture II (‘▲’ plain line, $N=3$) and mixture III (‘▼’ dashed line, $N=3$) and signal intensities obtained for all the other 21 reference mixtures (○) under study at the 0.1 mM concentration level.

out at two concentration levels (0.1 and 0.025 mM) resulting in normal distribution shapes in both cases. The calculated corresponding R.S.D.s were 18% and 14%, respectively. The total intensities obtained for the 23 mixtures at the 0.1 mM concentration level, located near the center of the linear calibration range, are also reported in Fig. 3.

The random calculation of the individual concentrations permitted to cover a high number of composition possibilities. Regarding the 23 mixtures, the undetectable nitro-alkanes cover a factor 3 in terms of relative concentrations as they represent 15–45% of the total nitro content. Despite this high variability in mixture composition, the calculated R.S.D. of the global signal for all 23 mixtures remains below 20%. Thus, the signal measured by PAR 46 depends primarily on the total concentration in nitro functional groups and the modification of the composition of the mixtures has only a weak influence on the signal intensity, as reported in previous works for other functional groups [27,28].

The calibration experiments were performed by triplicate analyzes of two reference mixtures chosen among the 23 mixtures because of their mean responses (mixtures II and III). They were injected at 9 concentration levels ranging from 0.001 to 1 mM. The calculated R.S.D. for the triplicate analyzes ranged from 2% to 15% and the calibration curves of both mixtures presented linear ranges from 0.01 to 0.25 mM and could be defined as $y = ax + y_0$, as shown in Fig. 3. Moreover, the slopes obtained for the two reference mixtures under study were comparable, according a variation below 10% between the two slopes (20.7 and 18.0 L mol⁻¹ s⁻¹, respectively). Quality results are listed below for mixture II,

R.S.D./ y_0 = 10.4%; R.S.D./ a = 6.8%; R^2 = 0.988 considering all triplicate values, and,

R.S.D./ y_0 = 5.3%; R.S.D./ a = 2.8%; R^2 = 0.996 considering the average values of the triplicate analyzes.

Quality results for mixture III were

R.S.D./ y_0 = 9.3%; R.S.D./ a = 7.8%; R^2 = 0.988 considering all triplicate values, and,

R.S.D./ y_0 = 5.0%; R.S.D./ a = 3.4%; R^2 = 0.995 considering the average values of the triplicate analyzes.

where R.S.D./ y_0 is the relative standard deviation on origin, R.S.D./ a the relative standard deviation on the slope and R^2 the correlation coefficient of the linear curves.

As a result, detection ($DL = I_{\text{blank}} + 3\sigma_{\text{blank}}$) and quantification limits ($QL = I_{\text{blank}} + 10\sigma_{\text{blank}}$), where I_{blank} is the average signal obtained for 7 blank runs and σ_{blank} the corresponding standard deviation, were calculated. Regarding reference mixture II, the experimental results were, $DL = 0.001$ mM and $QL = 0.01$ mM. Together with the satisfying accuracy of the method, the detection limits make it possible to apply the PAR 46 method to atmospheric POM samples.

3.2.2. Nitrate artifact

In addition to nitro compounds, nitrate functional groups ($R-ONO_2$) are potential precursors of NO_2^- ions (m/z 46) [55]. Therefore, three nitrates having different molecular structures, an alkyl nitrate (N17), an oxygenated nitrate (N18) and nitric acid (HNO_3), were studied in order to estimate their impact on nitro functional group analysis by PAR 46. As presented in Table 1, their MS/MS fragmentation patterns produce the m/z 46 ion. Analyzed by the PAR 46 method, the precursor ion mass spectra of the three nitrates only contained the m/z 62 ion corresponding to the NO_3^- ions formed in the APCI which have lost an oxygen radical in the collision cell to form the m/z 46 ion. The oxygenated nitrate N18 has a specific behavior because the molecular ion (m/z 190) also appeared on the PAR 46 mass spectrum (Fig. 4). The results presented in Table 3 show that, by the PAR 46 method, the relative response factor of N18 is only 3.4% in comparison with N6 when the m/z 62 ion is not taken into account. Despite of this apparent low interference of nitrates upon the analysis of nitro compounds, these experiments cannot provide a precise estimation of this interference because the molecular structure of N18 and N6 are relatively different. Nevertheless, the nitrate specific m/z 62 peak was systematically excluded when performing nitro group determination by PAR 46.

The nitrate compound N18 was also analyzed by monitoring the precursor ions of NO_3^- (PAR 62) and $[M-H]^-$ was the only ion detected. The MS/MS conditions (i.e. U_{cap} and CE) were those used for PAR 46 analyzes, and the intensity of the $[M-H]^-$ ions analyzed by PAR 62 was three times higher than that measured by PAR 46. Thus, analyzing atmospheric samples by both the PAR 46 and the PAR 62 methods should give a reliable estimation of the nitrate concentrations in the sample and of its incidence on the nitro group determination analyzed by PAR 46. Finally, because the production of the nitrate anion NO_3^- from the fragmentation of larger molecular ions is characteristic of the organonitrate compounds [26,55,56], the PAR 62 spectra should also directly provide qualitative information regarding the nitrate content in the samples.

3.3. Application to POM

3.3.1. o-Xylene photooxidation experiment

A mass spectrum of a sample collected in the EUPHORE simulation chamber (Valencia, Spain) during the o-xylene photooxidation experiment A, and analyzed by the PAR 46 is presented in Fig. 5a with the corresponding mass spectrum of a blank filter (Fig. 5b). A high signal at m/z 62 corresponding to the fragmentation of nitrate anions formed in the APCI

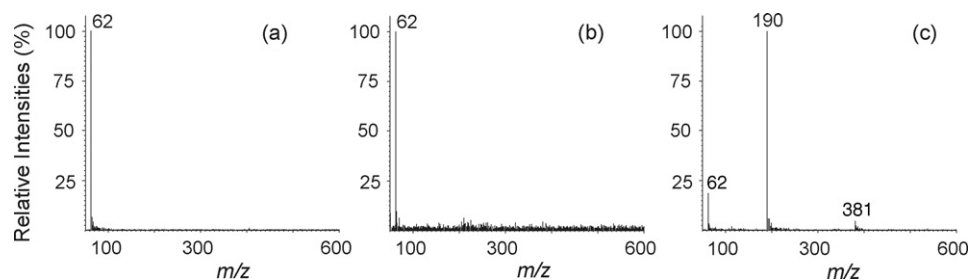


Fig. 4 – NO_2^- precursor ion (PAR 46) mass spectra of the nitrate compounds, (a) HNO_3 at 0.5 mM, (b) isobutyl nitrate (N17) at 5 mM and (c) isosorbide 5-mononitrate (N18) at 0.5 mM. Intensities are given as relative to base peak in each spectrum.

source was observed, testifying of a significant nitrate concentration level. Because of that high nitrate signal at m/z 62 and extending up to approximately m/z 80, only the PAR 46 signal from m/z 100 to 600 was considered for further study

of the nitro functional group content. As blank filter spectra may contain a few ions, they were each time subtracted from the collected sample spectra. The samples and the blank filter were then analyzed by PAR 62 and the corresponding mass

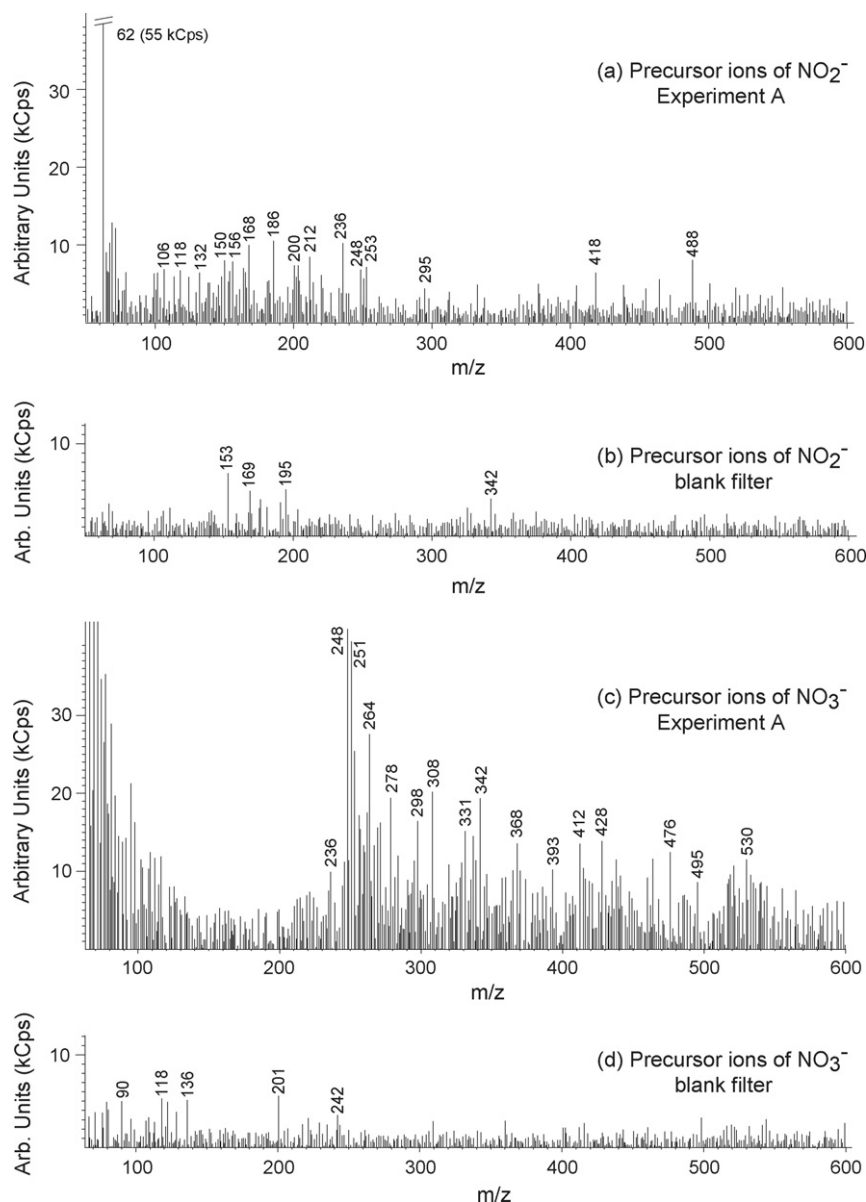


Fig. 5 – NO_2^- precursor ion (PAR 46) mass spectra obtained for (a) o-xylene photooxidation experiment A and (b) blank filter, and NO_3^- precursor ion (PAR 62) mass spectra obtained for (c) o-xylene photooxidation experiment A and (d) blank filter.

Table 4 – Total nitro functional group concentrations determined by the PAR 46 method in the *o*-xylene photooxidation experiments A (*o*-xylene 600 ppb_v; HONO 150 ppb_v) and B (*o*-xylene 200 ppb_v; HONO 100 ppb_v) and in two urban background atmospheric aerosols, together with PM₁₀, organic carbon and NO_x measurements

Sample	PM ₁₀ (μg m ⁻³) ^a	OC (μgC m ⁻³)	[NO _x] (μg m ⁻³)	[Nitro] (nmol m ⁻³)	[Nitro] (pmol μg ⁻¹ PM10)	<i>n</i> (C _{OC})/ <i>n</i> (NO ₂) ^b
<i>Photooxidation of o-xylène</i>						
Experiment A	167.0	–	–	23	140	–
Experiment B	32.8	–	–	2.5	75	–
<i>Ambient urban background site (Chamonix, France)</i>						
Daytime (July 12)	12.0	2.1	13	0.01	0.8	18920
Nighttime (July 12–13)	10.7	3.3	34	0.12	11	2374

^a Measured by TEOM (1400 A, R and P).^b *n* refers the number of moles of carbon for total organic carbon (*n*(C_{OC})) and for carbons bearing a carbonyl functional group (*n*(NO₂)).

spectra for the photooxidation experiment A and the blank filter are presented in Fig. 5c and d, respectively. The PAR 62 mass spectra should not be considered below *m/z* 140, because a strong interfering signal induced by nitric acid prevents from reliable interpretation below that value. However, the PAR 62 mass spectrum shows a mass distribution profile of the precursor ions of NO₃⁻ which is totally different from the mass distribution profile obtained by PAR 46, ranging from *m/z* 235 to 600 while precursor ions of NO₂⁻ were detected between *m/z* 100 and 255. This demonstrates in the present case the reliability of the PAR 46 signal assignment to nitro functional groups as the mass ranges corresponding to nitrates and nitro compounds only overlay on a very narrow range of masses. Only the precursors with masses ranging from *m/z* 235 to 255, accounting for 6% of the total PAR 46 signal, can originate from both nitro and nitrate compounds. Consequently, the potential nitrate artifact represents less than 6.3% of the total signal, and the same observations can be done for the sample collected during experiment B.

The complexity of both the PAR 46 and PAR 62 mass spectra attest that photooxidation experiments may produce very complex mixtures [8], and the high molecular weight content of the sample in nitrate compounds also suggest that oligomerization may occur in simulation chamber experiments lasting for only a few hours, as already mentioned elsewhere [5,57–59]. Moreover, the detection of precursor ions of NO₂⁻ having *m/z* ratios below the molecular weight of nitrobenzene (MW = 123 g mol⁻¹) suggests that non-aromatic compounds are also produced here through aromatic ring opening. This phenomenon is well known, but the identified compounds resulting from the ring opening were generally carbonyl-, carboxylic- or hydroxyl-substituted, and never nitro-substituted [8,57]. The calibration of the nitro groups was based on mixture II, presenting an average response factor in comparison with the 23 reference mixtures under study, injected at 5 different concentration levels within the same analysis sequence than the extracted samples. The nitro functional group concentration calculated in the *o*-xylene photooxidation samples are reported in Table 4 and were 23.0 ± 4.3 and 2.5 ± 0.5 nmol m⁻³, equivalent to 140 ± 26 and 75 ± 14 pmol μg⁻¹ of particulate matter for the experiments A and B, respectively. Errors were calculated according to the global deviation induced by both analytical error and reference mixture composition change, i.e. 18.3%. In recent simulation

chamber experiments, toluene at a high initial concentration (4000 ppb_v) was left to react with 200 ppb_v of NO and irradiated for approximately 3 h [59]. The resulting nitrophenol concentrations ranged from 7 to 23 pmol μg⁻¹ of particulate matter. The concentration levels measured in the present work were in the same order of magnitude, but further comparison of the concentrations obtained in the two studies would be hazardous due to the differences in experimental conditions.

3.3.2. Atmospheric aerosol

The remarks made for the photooxidation samples regarding the nitrate artifact and the signal assignment to the nitro functional groups can be repeated to the Chamonix atmospheric aerosol sample extracts. The PAR 46 and PAR 62 mass spectra of the sample are presented in Fig. 6a and b, respectively. The mass profiles observed were roughly similar in terms of mass ranges with those obtained from the photooxidation experiment. The precursor ions of NO₂⁻ are slightly shifted to higher masses, being detected between *m/z* 120 and 270, while the precursor ions of NO₃⁻ were still detected from *m/z* 230 with an additional prominent peak at *m/z* 194. The peaks between *m/z* 230 and 270 and the *m/z* 194 peak on the PAR 46 spectrum overlay with what measured by PAR 62 and could thus be attributed to both functional groups. These peaks account for 17% of the total PAR 46 signal but were considered as nitro groups as discussed previously for the simulation chamber samples. This could potentially lead to a slight overestimation of the nitro content.

The PAR 62 mass spectrum obtained here was somehow similar to what recently obtained by Reemstma et al. [26] by showing a strong signal from approximately *m/z* 230 to more than *m/z* 600, meaning that nitrate functional groups would be mainly associated to high molecular weight compounds such as fulvic acid nitrated analogues or oligomers. Calculated on the basis of mixture II calibration, the concentration levels of the Chamonix atmospheric aerosol samples were 0.010 ± 0.002 and 0.12 ± 0.02 nmol m⁻³, equivalent to 0.8 ± 0.1 and 11 ± 2 pmol μg⁻¹ of particulate matter for the daytime and nighttime samples, respectively (Table 4).

From the OC measurements, it is possible to calculate the organic carbon to nitro functional group ratio (*n*(C_{OC})/*n*(NO₂)). Approximately 1 carbon out of 19,000 and 1 out of 2400 is linked to a nitro functional group in the daytime and nighttime

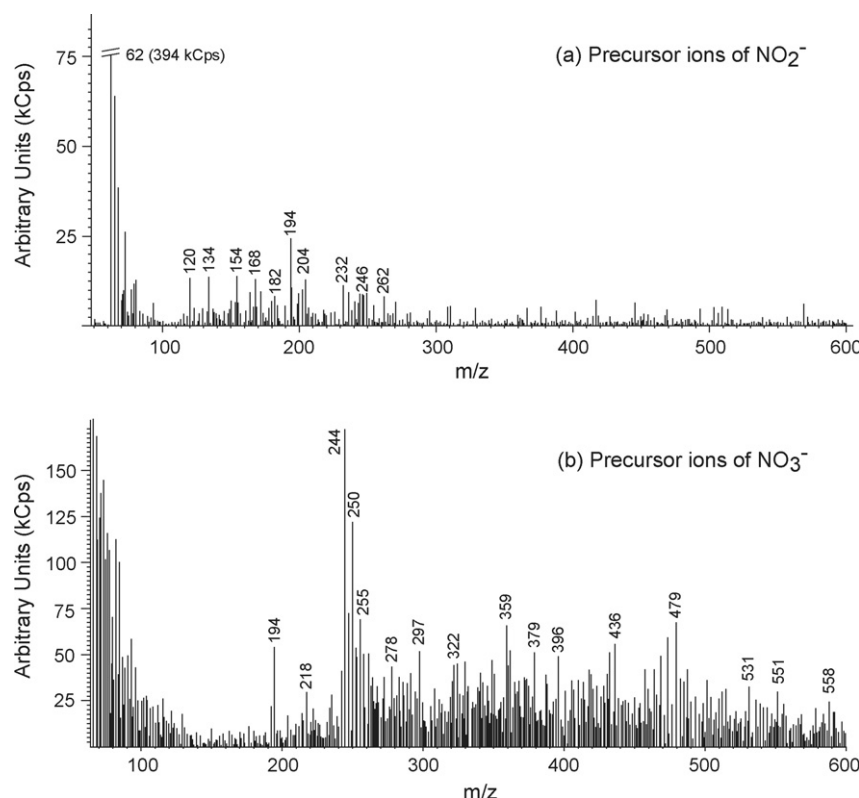


Fig. 6 – (a) NO_2^- precursor ion (PAR 46) and (b) NO_3^- precursor ion (PAR 62) mass spectra of the nighttime Chamonix sample.

samples, respectively. A difference of about one order of magnitude is observed between daytime and nighttime sample, which demonstrates a high-temporal variability of the aerosol composition. Such variations are quite difficult to interpret with such a reduced data set. However, it is interesting to note that NO_x concentration was around 2.5 times higher during the night than during daytime (34 and $13 \mu\text{g m}^{-3}$, respectively) and that the daytime sample was collected on a sunny day succeeding to an intense rainy period.

For rough comparison purpose of the PAR 46 method with the diffuse reflectance FT-IR measurements [42], the nitro functional group contents measured at Chamonix were converted from molar to mass concentration assuming from the mass spectra obtained that the average molecular weight of the detected nitro compounds was 200 g mol^{-1} . This resulted in nitro functional group concentrations of 0.2 – $2.1 \mu\text{g mg}^{-1}$ of particulate matter in the daytime and nighttime samples, respectively. In a previous study using FT-IR, nitro concentration levels of approximately 5 and $6 \mu\text{g mg}^{-1}$ of atmospheric particulate matter were measured in samples collected in the suburban area of Los Angeles (USA) during daytime and nighttime, respectively [42]. The results of the present study are consistent with the FT-IR measurement, even though the differences in instrumentation and sample collection conditions, and the rough mol-to-weight conversion limit the relevance of the comparison. Several studies reported nitro-PAHs concentration levels ranging from 0.010 to $0.250 \text{ pmol } \mu\text{g}^{-1}$ of diesel exhaust particulate matter [32,34,35], including 4–9 nitro-PAHs. Also, 3 dinitro pesticides

were detected at $0.012 \text{ pmol } \mu\text{g}^{-1}$ in cigarette smoke particulate matter [37] and nitrophenols at 0.004 – $0.050 \text{ nmol m}^{-3}$ in ambient air samples [60]. Even if the great differences in both sampling and analytical methods still limit the relevance of the comparison, the results obtained by PAR 46 functional group determination are consistent with speciation techniques because only a few compounds are identified by these methods. Finally, performing molecular analysis along with PAR 46 functional group determination on the same sample set could provide valuable information by comparing the total nitro functional group content with individual concentrations of some of its constituents.

4. Conclusions

The PAR-MS/MS method developed here in order to determine the total nitro functional group content of complex mixtures showed a high accuracy and adapted detection limits regarding usual functional group analysis standards which make it suitable for nitro functional group quantification in atmospheric POM. Potential biases of this method, such as the different response factors induced by molecular structure and the nitrate artifact were also investigated. Even though functional group analysis techniques are generally subjected to high uncertainties, the statistical analysis of reference mixtures attested of the reliability of the method and parallel analyzes of nitro compounds with organonitrates offered an estimation of the potential nitrate impact. Compared to FT-

IR which is the main nitro functional group analysis method available, the PAR 46–MS/MS method associated to soft chemical ionization provides significant improvements in terms of reliability as well as in gathering specific mass profiles of the nitro and the nitrate contents of the sample. Further studies of the mass profiles corresponding to different aerosol sources may offer interesting perspectives, for example for source apportionment or reactivity purposes. The measurement of the organic functionalities to carbon ratio and its evolution could also indicate the oxidation state of the aerosol.

Partitioning the POM in functional groups using this method, in complement to molecular level determination, would provide interesting complementary information. Additionally, partitioning and differentiating the nitro functional group in more restricted chemical categories such as nitro-aromatics and nitro-oxygenated appears also feasible and could also give valuable results. Neutral loss of NO (30 amu) was also investigated in this study and could offer interesting perspectives for the determination of the complete nitro-PAH content in an atmospheric POM sample. The results presented therein provide a valuable basis to the development of a NL 30 method for the quantitative analysis of nitro-aromatics which would not suffer from a nitrate artifact as nitrates did not exhibit any NO neutral loss.

Among the high capabilities offered by the method itself in providing quantitative nitro functional group measurements and apparent mass profiles, it may also have additional potentials as a screening method and when coupled to chromatography, enlarging the impact of the technique.

Acknowledgements

This work has been supported by ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie) and by the "Region Provence Alpes Cote d'Azur" and the Ministry of the Environment of France through the research program "PRIMEQUAL" and a research grant for J. Dron. All of them are gratefully acknowledged. The authors also acknowledge J.L. Besombes (LCME, University of Chambéry) and J.L. Jaffrezo (LGGE, CNRS-University Joseph Fourier, Grenoble) for collecting the atmospheric samples and performing the OC measurements. The authors also thank the whole scientific group of the simulation chamber EUPHORE and the different partners involved in the EUPHORE experiments (LISA, CNRS-University of Créteil; and ICARE, CNRS Orléans).

REFERENCES

- [1] M. Kanakidou, J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, J.C. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou, J. Wilson, *Atmos. Chem. Phys.* 5 (2005) 1053–1123.
- [2] A. Reff, B.J. Turpin, J.H. Offenberg, C.P. Weisel, J. Zhang, M. Morandi, T. Stock, S. Colome, A. Winer, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 4585–4598.
- [3] IPCC (2007) The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, in: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K.B. Averyt, M. Tignor, H.L. Miller (Eds.), Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2007.
- [4] A. Cappiello, E. De Simoni, C. Fiorucci, F. Mangani, P. Palma, H. Trufelli, S. Decesari, M.C. Facchini, S. Fuzzi, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1229–1240.
- [5] M. Kalberer, D. Paulsen, M. Sax, M. Steinbacher, J. Dommen, A.S.H. Prevot, R. Fisseha, E. Weingartner, V. Frankevich, R. Zenobi, U. Baltensperger, *Science* 303 (2004) 1659–1662.
- [6] D. Gross, M.E. Galli, M. Kalberer, A.S.H. Prevot, J. Dommen, M.R. Alfarra, J. Duplissy, K. Gaeggeler, A. Gascho, A. Metzger, U. Baltensperger, *Anal. Chem.* 78 (2006) 2130–2137.
- [7] K.A. Denkenberger, R.C. Moffet, J.C. Holecek, T.P. Rebotier, K.A. Prather, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5439–5446.
- [8] J.F. Hamilton, P.J. Webb, A.C. Lewis, M.M. Reviejo, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 7263–7275.
- [9] W.F. Rogge, L.M. Hildemann, M.A. Mazurek, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 636–651.
- [10] B.J. Turpin, P. Saxena, E. Andrews, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 2983–3013.
- [11] J.D. Williams, D.J. Burinsky, *Int. J. Mass Spectrom.* 212 (2001) 111–133.
- [12] J.J. Schauer, M.J. Kleeman, G.R. Cass, B.R.T. Simoneit, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 1169–1180.
- [13] Q. Zhang, M.R. Alfarra, D.R. Worsnop, J.D. Allan, H. Coe, M.R. Canagaratna, J.L. Jimenez, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 4938–4952.
- [14] S. Fuzzi, M.O. Andreae, B.J. Huebert, M. Kulmala, T.C. Bond, M. Boy, S.J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V.-M. Kerminen, U. Lohmann, L.M. Russel, U. Pöschl, *Atmos. Chem. Phys.* 6 (2006) 2017–2038.
- [15] V.A. Lanz, M.R. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin, S. Szidat, M.N. Wehrli, L. Wacker, S. Weimer, A. Caseiro, H. Puxbaum, A.S.H. Prevot, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 214–220.
- [16] J.D. Blando, R.J. Porcja, T.-H. Li, D. Bowman, P.J. Liroy, B.J. Turpin, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 604–613.
- [17] J.D. Blando, R.J. Porcja, B.J. Turpin, *Aerosol Sci. Technol.* 35 (2001) 899–908.
- [18] S.F. Maria, L.M. Russell, B.J. Turpin, R.J. Porcja, *Atmos. Environ.* 36 (2002) 5185–5196.
- [19] E.O. Edney, T.E. Kleindienst, T.S. Conver, C.D. McIver, E.W. Corse, W.S. Weathers, *Atmos. Environ.* 37 (2003) 3947–3965.
- [20] L.M. Russel, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 2982–2987.
- [21] M. Hallquist, J. Boman, *Spectrochim. Acta B* 59 (2004) 1193–1197.
- [22] S. Decesari, M.C. Facchini, S. Fuzzi, G.B. McFiggans, H. Coe, K.N. Bower, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 211–222.
- [23] P.N. Nelson, J.A. Baldock, *Biogeochemistry* 72 (2005) 1–34.
- [24] M. Helfrich, B. Ludwig, P. Buurman, H. Flessa, *Geoderma* 136 (2006) 331–341.
- [25] R. Kostianinen, T. Kotiaho, T. Kuuranne, S. Auriola, *J. Mass Spectrom.* 38 (2003) 357–372.
- [26] T. Reemstma, A. These, P. Venkatachari, X. Xia, P.K. Hopke, A. Springer, M. Linscheid, *Anal. Chem.* 78 (2006) 8299–8304.
- [27] J. Dron, G. Eyglunent, B. Temime-Roussel, N. Marchand, H. Wortham, *Anal. Chim. Acta* 605 (2007) 61–69.
- [28] J. Dron, W. Zheng, N. Marchand, H. Wortham, *J. Mass Spectrom.* 43 (2008), in press, doi:10.1002/jms.1392.
- [29] H. Wortham, P.A. Masclet, G. Mouvier, *Analyst* 118 (1990) 536–543.
- [30] R. Noyes Dotter, C.H. Smith, M.K. Young, P.B. Kelly, A.D. Jones, E.M. McCauley, D.P.Y. Chang, *Anal. Chem.* 68 (1996) 2319–2324.
- [31] M. Vincenti, C. Minero, E. Pelizzetti, M. Fontana, R. De Maria, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 7 (1996) 1255–1265.

- [32] D.Z. Bezabeh, T.M. Allen, E.M. McCauley, P.B. Kelly, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 8 (1997) 630–636.
- [33] T.T.J. Williams, H. Perreault, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 14 (2000) 1474–1481.
- [34] C.D. Havey, R.L. McCormick, R.R. Hayes, A.J. Dane, K.J. Voorhees, *Anal. Chem.* 78 (2006) 4894–4900.
- [35] Y. Kawanaka, K. Sakamoto, N. Wang, S.-J. Yun, *J. Chromatogr. A* 1163 (2007) 312–317.
- [36] M. Kohler, N.V. Heeb, *Anal. Chem.* 75 (2003) 3115–3121.
- [37] A.J. Dane, C.D. Havey, K.J. Voorhees, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3227–3233.
- [38] O. Eberhardt, A. Grünert, K. Ballschmiter, *Geophys. Res. Abstr.* 5 (2003) 11001.
- [39] R.D.J. Matthews, *Combust. Toxicol.* 7 (1980) 157–172.
- [40] C.L. Gaworski, R. Lemus-Olalde, E.L. Carmines, *Food Chem. Toxicol.* 46 (2008) 339–351.
- [41] World Health Organization, International Agency for Research on Cancer (IARC), *IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*, 71 (1999) p. 1079.
- [42] R.J. Gordon, T.J. Nirupam, S.P. Brij, *Environ. Sci. Technol.* 6 (1988) 672–677.
- [43] S. Ishii, Y. Hisamatsu, K. Inazu, M. Kadoi, K.-I. Aika, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 1893–1899.
- [44] A. Albinet, E. Leoz-Garzianda, H. Budzinski, E. Villenave, *J. Chromatogr. A* 1121 (2006) 106–113.
- [45] D. Puig, I. Silgoner, M. Grasserbauer, D. Barcelo, *Anal. Chem.* 69 (1997) 2756–2761.
- [46] K.H. Becker, J. Hjorth, G. Laverdet, M.M. Millan, U. Platt, G. Toupance, J. Wildt, Design and technical development of the European photoreactor and first experimental results, EV5V-CT92-0059, (1996).
- [47] D.J. Eatough, F. Obeidi, Y. Pang, Y. Ding, N.L. Eatough, W. Wilson, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 2835–2844.
- [48] N. Marchand, J.L. Besombes, N. Chevron, P. Masclet, G. Aymoz, J.L. Jaffrezo, *Atmos. Chem. Phys.* 4 (2004) 1167–1181.
- [49] M.E. Birch, R.A. Cary, *Aerosol Sci. Technol.* 25 (1996) 221–241.
- [50] G. Aymoz, J.L. Jaffrezo, D. Chapuis, J. Cozic, W. Maenhaut, *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007) 661–675.
- [51] B. Warscheid, T. Hoffmann, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 15 (2001) 2259–2272.
- [52] M. Glasius, M. Duane, B.R. Larsen, *J. Chromatogr. A* 833 (1999) 121–135.
- [53] I.R. Kaplan, R.J. Gordon, *Aerosol Sci. Technol.* 21 (1994) 343–359.
- [54] A. Holes, A. Eusebi, D. Grosjean, D.T. Allen, *Aerosol Sci. Technol.* 26 (1997) 516–526.
- [55] T. Miyayama, P.-S. Tsou, S.-M. Fung, H.-L. Fung, *J. Chromatogr. B* 835 (2006) 21–26.
- [56] J. Yinon, J.E. McClellan, R.A. Yost, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 11 (1997) 1961–1970.
- [57] H.J.L. Forstner, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 1345–1358.
- [58] R. Bahreini, M.D. Keywood, N.L. Ng, V. Varutbangkul, S. Gao, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, D.R. Worsnop, J.L. Jimenez, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 5674–5688.
- [59] K. Sato, S. Hatakeyama, T. Imamura, *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 9796–9809.
- [60] J. Lüttke, V. Scheer, K. Levsen, G. Wünsch, J.N. Cape, K.J. Hargreaves, R.L. Storeton-West, K. Acker, W. Wiedrecht, B. Jones, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 2637–2648.

CHAPITRE 5

EFFET DE COMPETITION A L'IONISATION, EFFET DE MATRICE

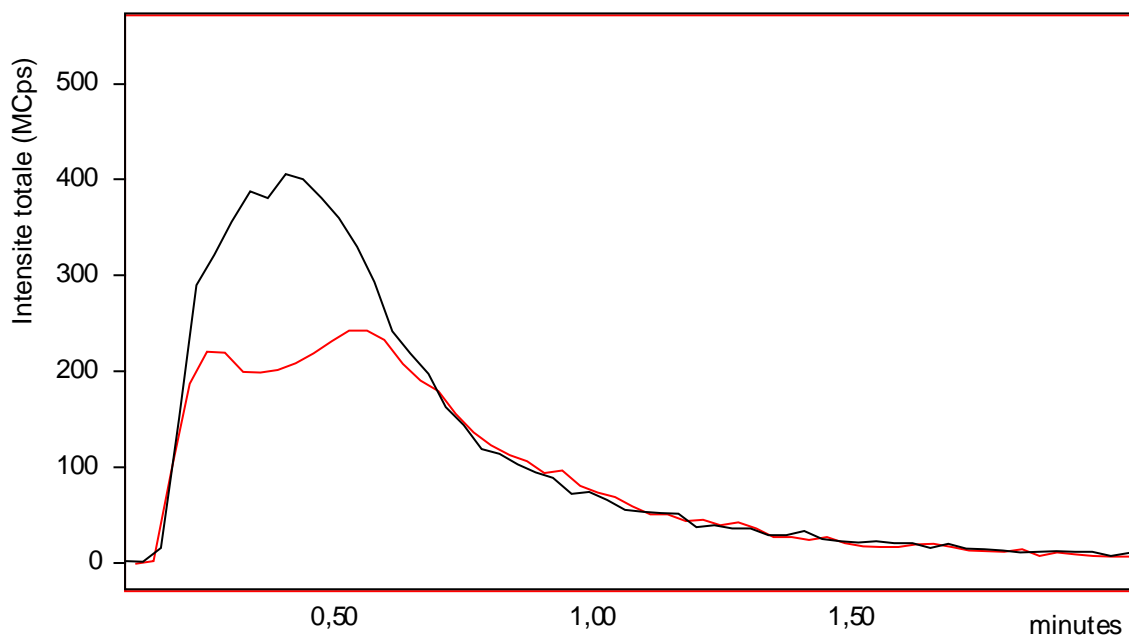


Figure II-5.1. Effet de « suppression ionique » constaté lors de la détermination des fonctions carbonyles dans un échantillon d'aérosol à l'émission par combustion de bois (en rouge, P-HR/régime nominal, dilué 10x), et comparaison avec l'analyse d'un échantillon de la même série et pour lequel cet effet n'a pas été constaté (en noir, P-BR/régime réduit, dilué 10x). L'intensité des pics d'injection sont représentées en fonction du temps après injection.

1. Introduction

Une variation significative de l'intensité du signal lié à une modification de l'efficacité d'ionisation des composés visés (figure II-5.1), pouvant aller de la saturation du signal jusqu'à son extinction complète, est généralement exprimée dans la littérature par le terme de « suppression ionique » (Matuszevski 1998, Bruins 1999, Yamaguchi 1999, Kerbale 2000, King 2000, Reemtsma 2001, Haahr 2003, Schuhmacher 2003, Liang 2003, Koepfler 2005, Jones 2006, Zhao 2008). Ce phénomène constitue l'une des limitations principales des techniques d'ionisation à pression atmosphérique (API). Le terme de « suppression ionique » regroupe plusieurs phénomènes tels que la compétition à l'ionisation (Tang 1993, Enke 1997, Bruins 1999, Yamaguchi 1999, Kerbale 2000, Liang 2003, Jones 2008), la présence de composés non-volatils empêchant le passage des ions d'intérêt en phase gazeuse dans la source d'ionisation (King 2000, Koepfler 2005), ou la présence à fortes concentrations de composés non ionisables empêchant l'ionisation des composés visés (nommé ici, effet de matrice). Le deuxième phénomène est surtout observé dans les sources ESI où le transfert des analytes vers la phase gazeuse se fait par désolvatation des ions. En APCI, le passage en phase gazeuse s'effectue avant ionisation par l'association d'une température élevée (ici 400 °C) et de l'action d'un gaz de nébulisation. Par cette technique d'ionisation, tous les composés sont en phase gazeuse au moment d'entrer en contact avec la décharge corona ionisante. Dans ces conditions, le phénomène de « suppression ionique » est probablement le résultat d'un effet de compétition à l'ionisation entre les analytes et les autres composés ionisables présents dans la matrice, ou d'une baisse de l'efficacité d'ionisation due à un effet de matrice. Les appellations « compétition à l'ionisation » et « effet de matrice » seront préférées à « suppression ionique » et permettent de distinguer les deux phénomènes. Les principaux facteurs pouvant jouer sur la compétition à l'ionisation sont, (1) le débit d'injection, (2) la concentration des analytes et (3) la matrice (Liang 2003).

Les facteurs 2 et 3 sont difficiles à maîtriser car ils sont propres à l'échantillon analysé. Plusieurs solutions sont toutefois évoquées dans la littérature pour surmonter les problèmes d'effet de compétition à l'ionisation et de matrice, comme l'utilisation de standards internes (Liang 2003, Koepfler 2005, Zhao 2008), la dilution de l'échantillon (Schuhmacher 2003), la réduction du débit d'injection (Liang 2003, Koepfler 2005), ou même l'ajout d'additif favorisant l'ionisation (Yamaguchi 1999). Des méthodes de fractionnement des échantillons par extraction, amélioration de la séparation chromatographique ou split post-colonne (Bonfiglio 1999, Bruins 1999, Matuszevski 1999, Koepfler 2005) ont aussi été envisagées. Quoiqu'il en soit, ces deux dernières techniques ainsi que l'utilisation d'un standard interne, s'avèrent inadaptées lorsque l'échantillon est injecté directement dans la source d'ionisation, sans séparation chromatographique préalable. Les méthodes d'analyse fonctionnelle mises en place ici portent sur des gammes très larges de composés de structures variées et de réactivité et de polarité diverses. L'ajout d'un additif favorisant l'ionisation ou l'extraction préalable des analytes de la matrice sont des techniques qui pourraient favoriser certains composés par rapport à d'autres, par exemple les composés les plus réactifs vis-à-vis de l'additif

d'ionisation, ou les composés solubles dans le solvant d'extraction utilisé. La sélectivité de ces approches entraînerait des bouleversements importants dans la précision et la fiabilité des méthodes mises en place, et demanderait un réexamen de l'ensemble des procédures de mise au point des trois méthodes d'analyse fonctionnelle. Agir sur le débit d'injection ou la dilution des échantillons semble par contre plus adapté à l'analyse fonctionnelle par MS/MS, car la nature et la composition de l'échantillon ne sont pas modifiées.

L'objectif de ce chapitre est de dresser un état des lieux de l'influence potentielle du phénomène de compétition à l'ionisation afin de préciser le domaine d'applicabilité des méthodes pour l'analyse d'échantillons atmosphériques d'origines diverses. Trois approches ont été suivies pour évaluer ce phénomène dans nos conditions d'analyse :

- Influence du débit d'injection.
- Effet de compétition entre les analytes dans les mélanges références.
- Effet de compétition induite par une matrice atmosphérique complexe.
- Effet de matrice.

2. Optimisation du débit d'injection

Le débit d'injection a une influence potentielle importante sur la détection des composés étudiés car il a une incidence sur la nébulisation et l'ionisation des analytes (Liang 2003, Koepfler 2005). Le constructeur du spectromètre de masse préconise un débit d'injection compris entre 0,1 et 2 mL.min⁻¹ avec une performance optimale entre 0,5 et 1,0 mL.min⁻¹. Toutefois, la notion de débit optimum est relative puisqu'il est fonction de la nature des composés, de la matrice étudiée mais également du solvant utilisé.

Les 16 composés nitrés ont été analysés suivant la méthode mise au point en PAR 46 à 3 débits d'injection distincts, 200 ; 500 ; et 800 µL.min⁻¹. Les résultats présentés dans le tableau II-5.1 ne montrent pas de variation importante de l'intensité en fonction du débit d'injection. De plus, le sens de variation de

l'intensité obtenue par une augmentation ou une diminution du débit varie d'un composé à l'autre. De la même façon, l'incidence du débit sur l'intensité du signal a été étudiée pour l'analyse de 3 mélanges référence d'acides carboxyliques (COOH/1, COOH/4 et COOH/5), à des débits compris entre 30 et 800 µL.min⁻¹ (figure II-5.2-a). En dessous de 100 µL.min⁻¹ et au-

Tableau II-5.1. Intensités relatives des composés nitrés analysés individuellement par PAR 46 à différents débits d'injection. Les intensités sont normalisées à celle mesurée pour N6 injecté à 0,5 mL.min⁻¹.

Composés	D = 200 µL.min ⁻¹	D = 500 µL.min ⁻¹	D = 800 µL.min ⁻¹
N5	6,3	4,9	1,6
N6	77,0	100,0	117,3
N7	1,8	3,9	4,2
N8	0,4	1,0	0,4
N9	0,1	1,0	1,3
N10	30,0	35,1	36,4
N11	6,7	7,3	6,5
N12	95,2	55,3	88,2
N13	2,1	1,3	1,0
N14	18,3	18,1	21,6
N15	2,5	2,6	2,3
N16	27,1	29,0	23,8

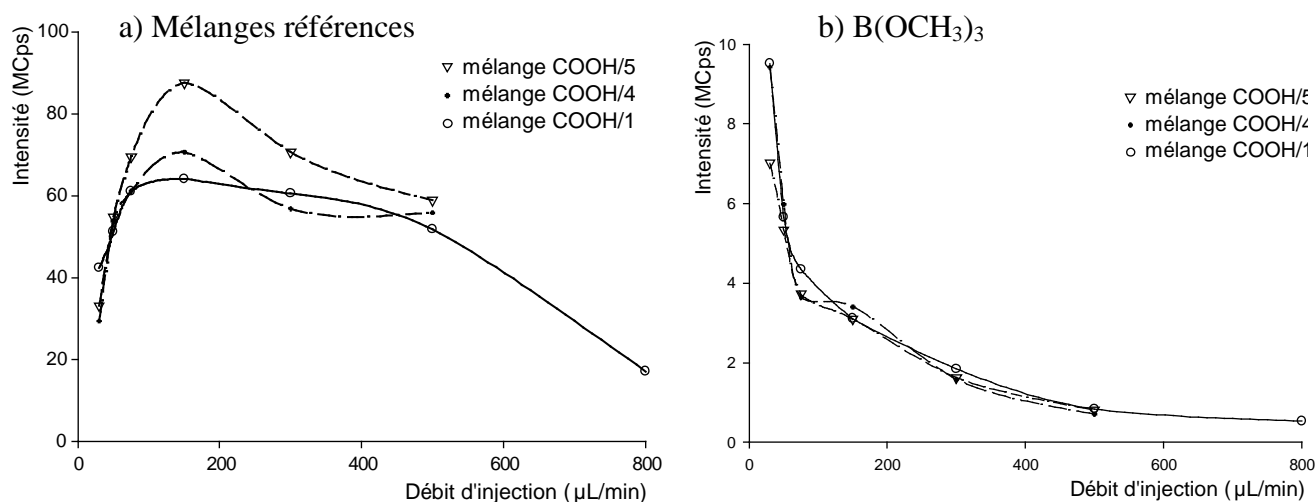


Figure II-5.2. a) Évolution de l'intensité totale pour l'analyse de 3 mélanges d'acides, carboxyliques en NL 32, en fonction du débit d'injection. b) Évolution de l'intensité de l'ion $[B(OCH_3)_3 + H]^+$ (m/z 105) dans trois mélanges références d'acides carboxyliques analysés par NL 32 en fonction du débit d'injection.

delà de 500 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, l'intensité du signal total diminue significativement. Entre ces deux valeurs, le signal varie plus faiblement et présente un maximum d'intensité à 150 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Ces résultats indiquent que le débit n'a pas d'influence significative lorsque l'on reste à l'intérieur des limites conseillées par le constructeur. Cependant, cette étude ne tient pas compte d'un effet de compétition potentiel induit par la présence d'un grand nombre d'analytes dans l'échantillon étudié.

Pour étudier ce phénomène de compétition, une étude plus approfondie des résultats obtenus pour les mélanges d'acides carboxyliques a été conduite. Elle montre que selon le débit, l'effet de compétition peut être plus ou moins important en raison de la variation du temps de résidence des analytes dans la chambre d'ionisation (annexe II-5.1) et d'une variation du taux d'ionisation du solvant (Liang 2003, Koepfler 2005). La dispersion des intensités des différents ions dans les mélanges références COOH/1 et COOH/4 varie en fonction du débit d'injection. Ce résultat est illustré sur les figures ANN II-5.1-a et -b pour les mélanges COOH/1 et COOH/4, respectivement, et injectés à des débits de 30 à 500 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$. Aussi, une dispersion élevée rend compte d'une préférence à l'ionisation de certains composés particuliers, comme en témoignent les ions m/z 175 (acide hexanedioïque et acide hexanedioïque monométhyl ester) et m/z 195 (acide phthalique) dans les deux mélanges, à des débits inférieurs à 500 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ (figure ANN II-5.1). Ces deux ions présentent des intensités proportionnellement très élevées, alors qu'un grand nombre d'autres ions ont des intensités relativement faibles. Au débit d'injection 500 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, les intensités de tous les ions sont nettement plus rapprochées. Or dans les méthodes mises au point, la plus grande homogénéité est recherchée, afin justement de ne pas favoriser une classe particulière de composés portant la fonction chimique visée. Dans les deux mélanges, cette dispersion s'est montrée nettement plus faible pour un débit de 500 $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$.

Enfin, la figure II-5.2-b montre la variation de l'intensité de l'ion m/z 105, correspondant à un sous produit de réaction du BF_3 avec le méthanol ($\text{B}(\text{OCH}_3)_3$), dans les mélanges $\text{COOH}/1$, $\text{COOH}/4$ et $\text{COOH}/5$ en fonction du débit d'injection. L'intensité de cet ion diminue fortement avec l'augmentation du débit jusqu'à $500 \mu\text{L}/\text{min}$. Comme la méthode d'analyse des acides carboxyliques par NL 32 préconise de ne comptabiliser les masses qu'à partir de m/z 115, cet ion n'est pas pris en compte dans la mesure du signal correspondant aux fonctions carboxyliques. Cependant, plus l'intensité du pic correspondant est faible, moins la molécule dont il est issu est entrée en compétition lors de l'ionisation des analytes.

Toutes ces observations indiquent que le débit optimal d'injection est de $500 \mu\text{L}.\text{min}^{-1}$ pour l'analyse des acides carboxyliques en NL 32. Il permet d'obtenir une intensité maximale, tout en minimisant l'incidence d'un éventuel effet de compétition entre les analytes et les sous produits de réaction de dérivation par $\text{BF}_3/\text{méthanol}$.

3. Effet de compétition entre analytes

Lors du développement des méthodes analytiques, les analyses de nombreux mélanges références contenant eux-mêmes une large variété de composés ont été réalisées. Ces analyses peuvent être utilisées pour étudier l'effet de compétition entre analytes. Et, ce travail a été réalisé selon deux approches.

1/ En s'intéressant à l'évolution des intensités des principaux ions mesurés au cours des calibrations réalisées sur un mélange référence donné. Avec ce type d'étude, la concentration totale en fonction contenue dans le mélange varie d'un échantillon à l'autre mais l'abondance relative des analytes reste constante.

2/ Etude de mélanges étalons de concentration totale constante en fonctions chimiques visées, mais de compositions internes différentes. Ici, les proportions en analytes varient d'un mélange à l'autre, et c'est la concentration totale en fonctions chimiques qui reste constante.

A l'aide de ces deux approches, il est possible de reconstituer l'évolution de l'intensité des principaux fragments détectés en fonction de la concentration des analytes correspondants.

Ce double impact de la concentration totale et de la composition interne des mélanges est illustré par la figure II-5.3 qui présente l'évolution du signal total obtenu en mode PAR 46 pour les mélanges $\text{NO}_2/2$ et $\text{NO}_2/3$ en fonction de leur concentration, jusqu'à de grandes valeurs de concentrations (10 mM). Les deux mélanges présentent des évolutions très voisines jusqu'à 0,5 mM, permettant l'analyse fonctionnelle dans ce domaine de linéarité. Au-delà, leurs comportements diffèrent significativement. Le signal du mélange $\text{NO}_2/3$ sature à partir 0,5 mM et l'intensité reste constante au-delà de cette concentration. En revanche, l'intensité du signal du mélange $\text{NO}_2/2$ continue d'augmenter au moins jusqu'à 10 mM. On note toutefois que la croissance du signal n'est plus proportionnelle à la concentration totale en fonctions nitros. Pour les deux mélanges la saturation est observée pour les mêmes niveaux de concentration totale en fonction nitro, montrant ainsi l'influence de la concentration totale sur l'apparition de la saturation. Par ailleurs, les évolutions différentes du signal au delà du

domaine de linéarité montrent que la composition interne des mélanges a également une influence notable sur l'évolution du signal.

3.1. Impact de la concentration totale en fonctions chimiques

L'impact principal de la concentration totale en fonctions chimiques visées dans un mélange référence sur l'effet de compétition lors de l'ionisation concerne la saturation du signal. Dans la littérature, ce phénomène est principalement observé lors de la coélution d'analytes en LC-MS/MS (Tang 1993, Liang 2003, Koepfler 2005, Jones 2006, Zhao 2008). Dans le cas de l'analyse fonctionnelle par injection directe en APCI, tous les analytes sont ionisés simultanément, ce qui pourrait augmenter sensiblement l'impact de ce facteur. L'effet de compétition entre analytes favoriserait alors la détection de certains composés dont l'efficacité d'ionisation est plus importante. De plus, selon la concentration totale considérée, les composés favorisés peuvent varier.

Les spectres de masse ont été étudiés pour un mélange référence de chaque fonction, NO₂/4, COOH/1 et CO/1, en fonction de la concentration totale en analytes.

- Solution NO₂/4 : Les résultats sont présentés sur la figure II-5.4 pour les 5 ions principaux (attribués aux composés N6, N10, N11, N12, N14 et N16) tandis que les

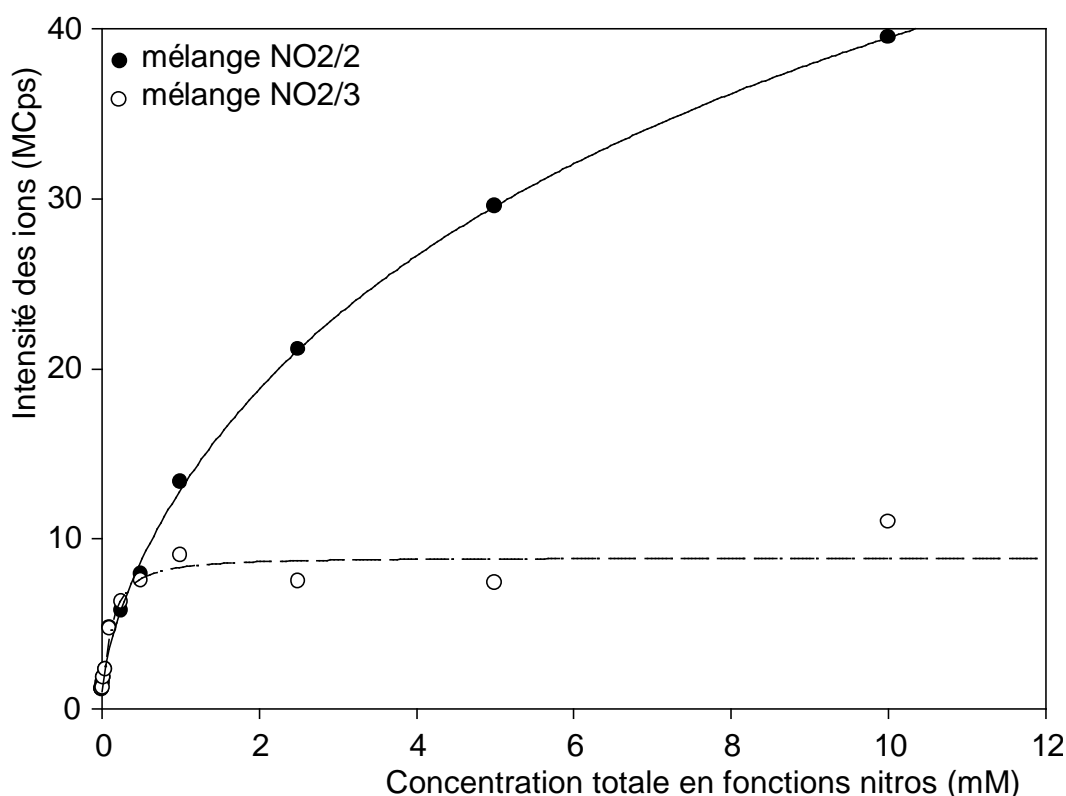


Figure II-5.3. Évolution de l'intensité totale en fonction de la concentration totale en fonctions nitros pour les mélanges référence NO₂/2 et NO₂/3 sur une gamme de concentrations étendue au-delà du domaine de linéarité.

évolutions de l'intensité des 4 ions d'abondance plus faible (attribués aux molécules N5, N12 et N15) sont présentés en annexe II-5.2.

- Solution COOH/1 : Les évolutions des intensités des ions attribuées aux composés Ac13, Ac15 et Kac19 sont présentées sur la figure II-5.5 tandis que les intensités des ions correspondant aux composés Ac16, Ac17, Ac27, Kac22 et Kac23 sont présentées en annexe II-5.3.
- Solution CO/1 : Les intensités des 7 ions principaux (attribués à A1, A3, A4, A5, K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7 et Kac19) sont présentées en annexe sur la figure ANN II-5.4.

Pour les composés nitrés (figures II-5.4 & ANN II-5.2) et les composés carbonylés (figure ANN II-5.4), la linéarité observée est cohérente avec l'évolution linéaire des intensités des ions en fonction de la concentration des composés correspondants. Pour ces fonctions chimiques, l'impact de l'effet de compétition semble négligeable et aucun phénomène d'extinction du signal n'est observé pour les composés nitrés et carbonylés étudiés, même à forte concentration (0,25 mM). L'évolution linéaire de l'intensité du signal montre que l'efficacité d'ionisation est constante quelque soit la concentration totale en fonctions carbonyles et nitros, dans la limite du domaine étudié.

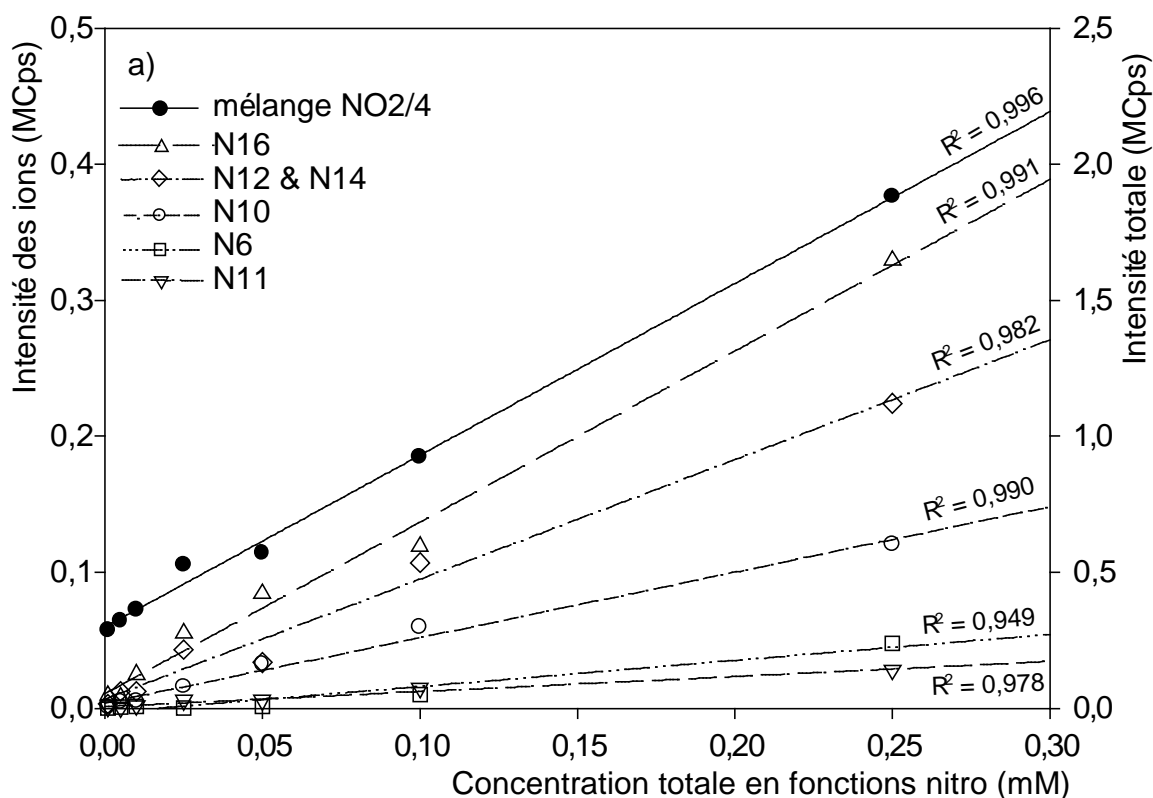


Figure II-5.4. Évolution des intensités des 5 principaux ions présents dans le mélange NO2/4 en fonction de la concentration totale en fonctions nitros.

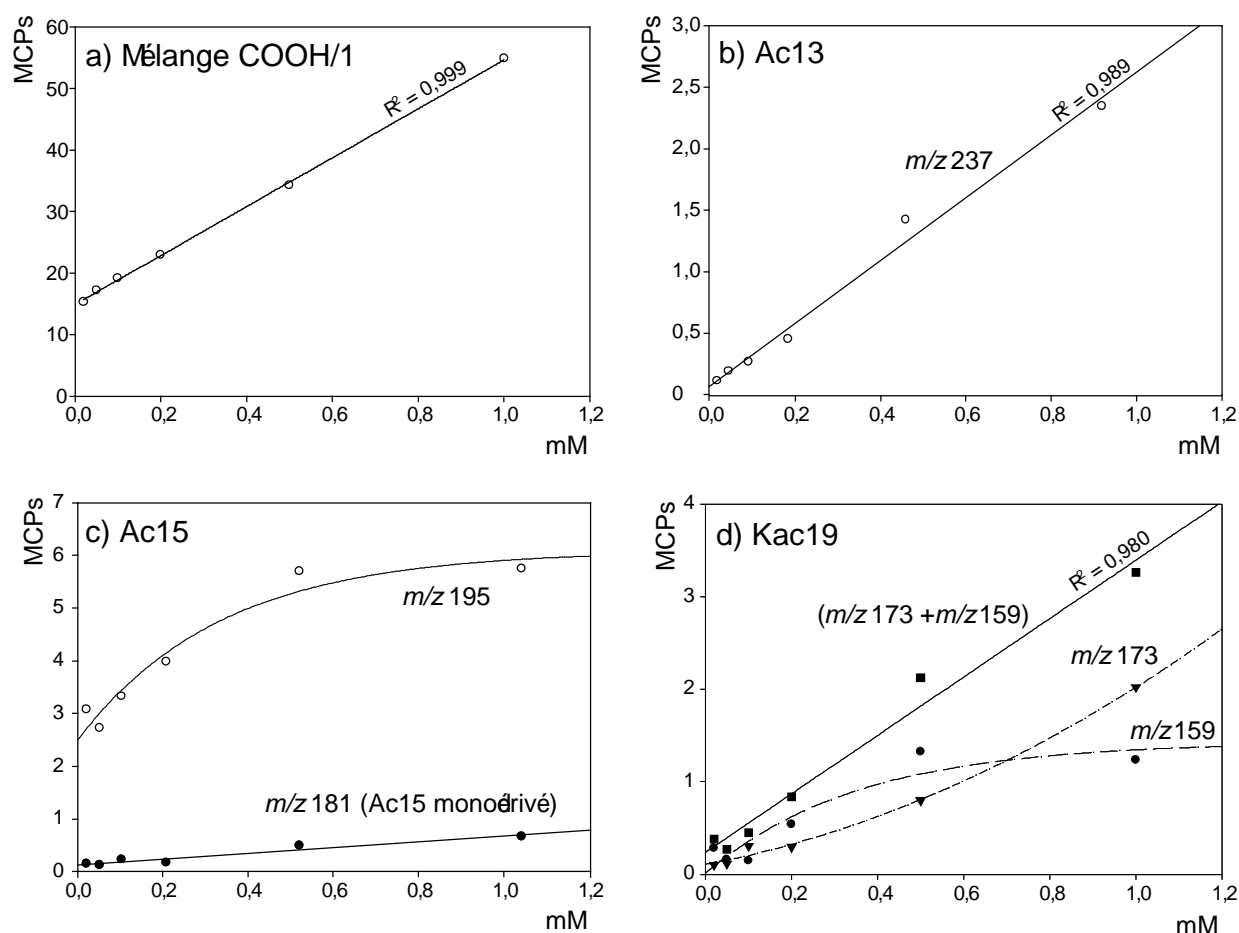


Figure II-5.5. Évolution de a) l'intensité totale mesurée pour le mélange COOH/1 et des intensités des ions attribués à, b) Ac13, c) Ac15 di- et mono-dérivé et d) Kac19 mono-dérivé (m/z 159) et dérivatisé sur les fonctions carboxylique et carbonyle (m/z 173), en fonction de la concentration totale en fonctions carboxyliques.

Les courbes obtenues pour le suivi de 8 ions formés au cours de l'analyse d'un mélange d'acide carboxyliques COOH/1 (figures II-5.5 et ANN II-5.3) montrent en revanche un comportement sensiblement différent. Certains composés comme Ac13, Ac15 monodérivé (figure II-5.5-b & -c, respectivement), Ac17 (ou Ac27) monodérivé (ou non dérivatisé pour l'acide Ac27), Kac22 et Kac23 (figure ANN II-5.3-b, -c et -d, respectivement) ne semblent pas influencés par un effet de compétition à l'ionisation puisqu'ils présentent des intensités qui évoluent linéairement avec la concentration totale en fonctions carboxyliques. Par contre, d'autres composés comme Ac15 didérivé et Kac19 (figure II-5.5-c & -d), et Ac16, Ac17 (ou Ac27) didérivé (ou monodérivé) et présentent une saturation du signal, au sein même du domaine de linéarité du mélange COOH/1. Et, l'acide Ac16 ne semble réellement détecté qu'au niveau de concentration le plus élevé. L'oxoacide Kac19 (ions m/z 173 et m/z 159, figure II-5.5-d) présente un comportement particulier, induit par une probable compétition lors de la réaction de dérivatisation, entre la formation d'un produit monodérivé et d'un produit didérivé

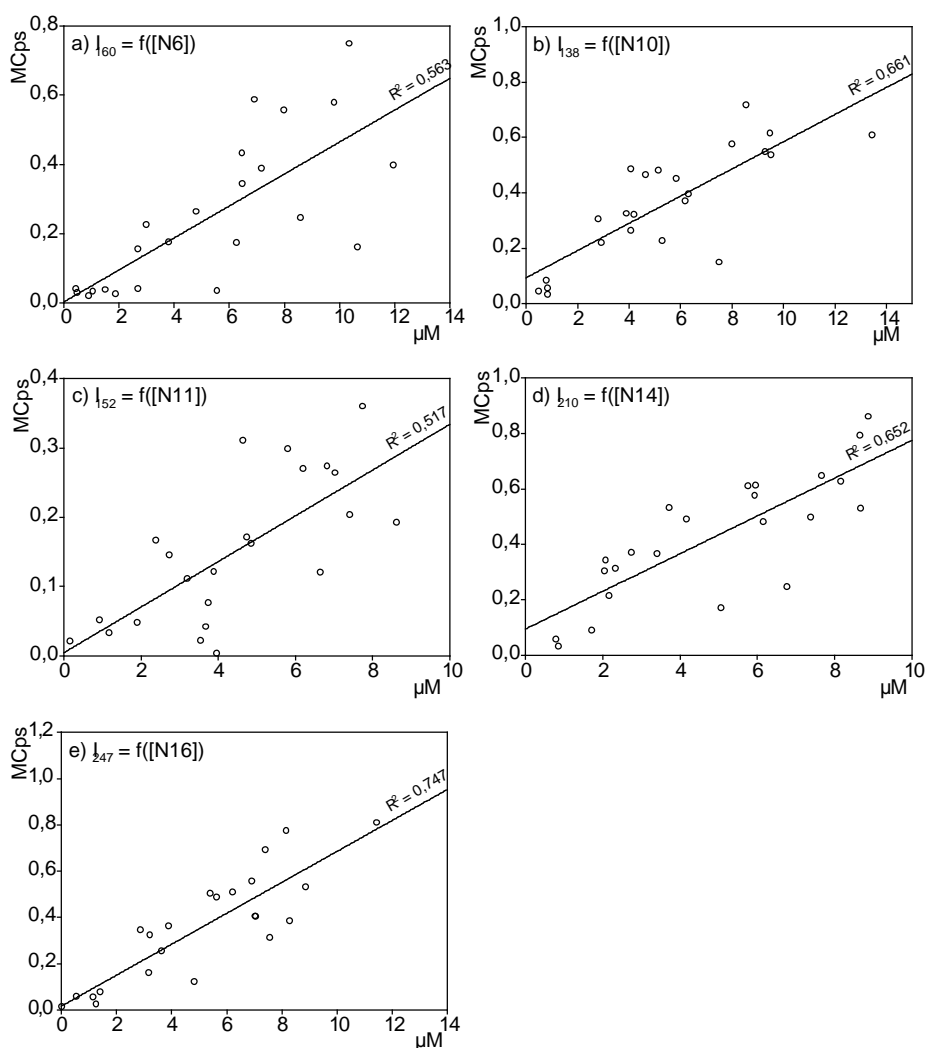


Figure II-5.6. Évolution de l'intensité des ions m/z a) 160, b) 138, c) 152, d) 210 et e) 247 en fonction de la concentration du composé auquel ils sont attribués dans les 23 mélanges références, analysés à des concentrations totales en fonctions nitro de 0,1 mM.

sur ses fonctions carboxylique et carbonyle. Aussi, sa contribution totale est linéaire en fonction de la concentration.

L'effet de compétition à l'ionisation pourrait présenter une incidence éventuelle sur l'ionisation de la fonction acide. Dans le domaine de linéarité préalablement défini, le phénomène de saturation révélé pour plusieurs molécules serait compensé par la détection de certains composés à partir d'une certaine concentration seulement. Il en résulte une évolution globale linéaire en fonction de la concentration totale en fonctions carboxyliques, comme constaté lors du développement de la méthode d'analyse par NL 32. L'effet de compétition entre analytes peut donc avoir une incidence significative sur l'aspect du spectre obtenu, mais aucune sur l'intensité totale lors de l'analyse d'un mélange complexe, à condition que l'intensité totale observée se situe dans le domaine de linéarité. Cet effet de compétition entre analytes interdit toutefois une interprétation quantitative et même semi-quantitative des ions, même s'il n'a aucune d'incidence significative sur la mesure quantitative de la concentration

totale en fonctions carboxyliques. Aussi, même si ce phénomène n'a pas été observé dans les mélanges CO/1 et NO2/4, il est impossible d'écarter totalement la possibilité d'un effet de compétition dans les autres mélanges ou surtout les échantillons réels, deux mélanges seulement ayant été étudiés.

3.2. Impact de la composition relative en analytes

Lors du développement des méthodes d'analyse, un grand nombre de mélanges références de compositions internes diverses mais ayant des concentrations totales de fonction identiques ont été analysés. Les spectres issus de ces analyses peuvent être utilisés pour étudier la variation des intensités des principaux ions en fonction de la concentration des composés qui leur sont attribués. Pour faciliter les comparaisons, les ions choisis sont mêmes que dans le paragraphe précédent.

- Mélanges de composés nitrés : Les résultats obtenus pour les 5 ions principaux (attribués aux molécules N6, N10, N11, N12, N14 et N16) sont présentés sur la figure II-5.6 tandis que les 4 ions de moindre intensité (attribués aux molécules N5, N12 et N15) sont présentés en annexe II-5.5.

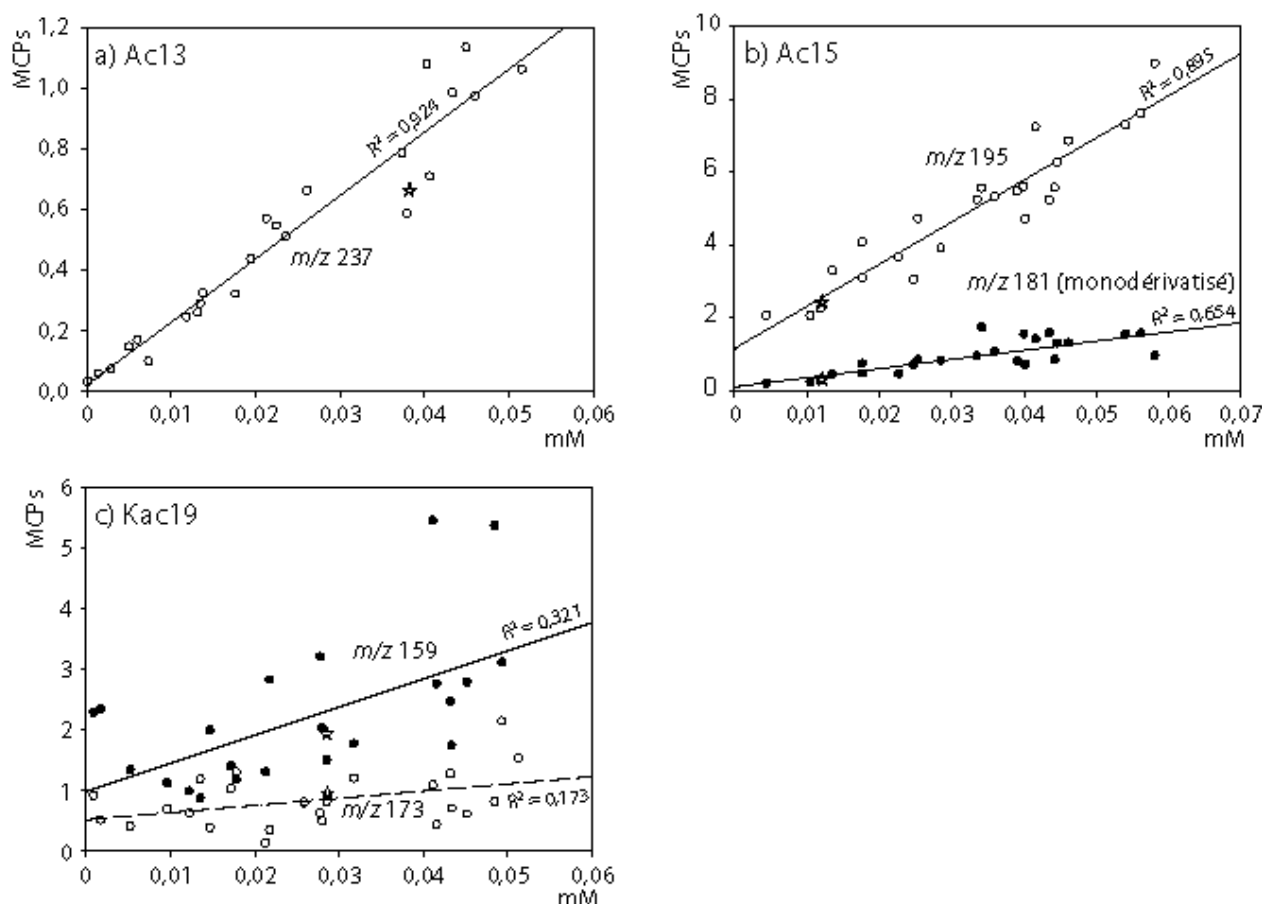


Figure II-5.7. Distributions des intensités des ions attribués à a) Ac13, b) Ac15 di- et mono-dérivatisé, c) Kac 19 mono-dérivatisé et dérivatisé sur les fonctions carboxylique et carbonyle. Les points correspondant aux valeurs obtenues dans le mélange référence COOH/1 sont représentés par des étoiles. Tous les mélanges référence ont été injectés à des concentrations totales en fonctions carboxyliques de 0,5 mM.

- Mélanges d'acides carboxyliques : Les ions attribuées aux composés Ac13, Ac15 et Kac19 sont présentées sur la figure II-5.7 tandis que les ions correspondant aux composés Ac16, Ac17, Ac27, Kac22 et Kac23 sont présentées en annexe II-5.6.
- Composés carbonylés : Les 7 ions principaux (attribués aux molécules A1, A3, A4, A5, K1, K2, K3, K4, K5, K6, K7 et Kac19) sont présentées en annexe II-5.7.

Pour la plupart des composés, et quelque soit la fonction chimique considérée, une corrélation linéaire est observée entre les intensités de signal et les concentrations des composés. Cette observation est particulièrement vraie pour les acides carboxyliques pour lesquels les coefficients de corrélation sont compris entre 0,53 et 0,97 pour 7 des 9 fragments majoritaires (figures II-5.7 et ANN II-5.6). Pour les composés nitrés et carbonylés la dispersion des points autour d'un ajustement linéaire est généralement plus importante.

L'effet de compétition imputable à la composition entre analytes a principalement un impact sur la précision de la mesure des ions. Cet effet de compétition reste généralement modéré, et est pratiquement négligeable pour les acides carboxyliques. Il peut cependant être significatif pour les composés présentant un signal faible où dans le cas d'isomères (Annexe II-5.8). Quoiqu'il en soit, la complexité de la matrice étudiée permet de compenser les variabilités individuelles des différents ions pour parvenir à une variabilité globale de 15 à 20 % lors de l'étude des mélanges références, comme indiqué dans les chapitres II-2, -3 et -4.

4. Effet de compétition entre analytes et matrice

Jusqu'à présent l'effet de compétition à l'ionisation n'a été étudié qu'au travers de mélanges constitués de composés portant la fonction chimique visée dans l'analyse. Dans cette section il s'agit d'étudier l'effet de compétition lors de l'ionisation en s'intéressant à l'impact des molécules ne portant pas la fonction chimique étudiée, autrement dit, l'impact de la matrice de l'échantillon sur l'analyse des molécules d'intérêts.

4.1. Impact sur l'analyse d'un mélange référence

Dans un premier temps l'effet de matrice sur la compétition pour l'ionisation a été étudié par l'ajout d'une solution standard de composés « interférents » non visés par la méthode analytique (MAT) dans le mélange référence d'acides carboxyliques COOH/1. Ce protocole opératoire a été repris des travaux de Haahr *et al.* (Haahr 2003). La solution MAT est constituée de

Tableau II.5.2. Influence de l'ajout de composés interférents sur le signal total mesuré pour le mélange référence COOH/1 en mode NL 32.

Echantillon	[COOH/1]	[MAT]	Intensité
1	1,0	0	56,72
2	1,0	0	58,79
3	1,0	0,5	53,29
4	1,0	1,0	70,25
5	1,0	5,0	54,64
Moyenne			58,74
Écarts-type			6,77
RSD (%)			11,5

Les concentrations sont données en mM de fonctions carboxyliques pour COOH/1 et en mM totale de composés interférents pour MAT, les intensités en MCps.

composés carbonylés (A1, A7, K1 et K6 chacun à 0,65 mM) et de composés hydroxylés (2-décanol, de 5-phényl-1-pentanol et *p*-crésol chacun à 0,80 mM) dilués dans le méthanol. Cette solution a été ajoutée au mélange COOH/1 à 1 mM, à trois niveaux de concentrations en composés interférents, 0,5 mM, 1 mM et 5 mM (essai 1). Les résultats, présentés dans le tableau II-5.2 montrent des coefficients de variations de 11,5 et 7,6 % ($N = 5$). Aucune variation significative de l'intensité totale obtenue pour COOH/1 n'a pu être mise en évidence par ces essais. Par conséquent, l'ajout d'une quantité jusqu'à 5 fois plus élevée de composés potentiellement interférents n'a pas d'impact significatif sur la mesure des fonctions carboxyliques du mélange COOH/1.

4.2. Impact sur la mesure de la concentration dans un échantillon réel

Un échantillon (échantillon TU10C3 de la campagne Tunnel Prado-Carénage 2008, voir chapitre III-1) a été analysé avec et sans dopage par un mélange référence. Cette étude, semblable à une calibration par ajouts dosés, a porté sur les fonctions nitros analysées par PAR 46. Cette méthode, dont le principe est comparable au protocole mis en place par Matuszewski *et al.* (Matuszewski 1998) pour étudier l'effet de matrice en LC-ESI-MS/MS, a permis de déterminer l'impact analytique de la matrice environnementale. Les ajouts ont été réalisés sur la solution extraite et reconcentrée de l'échantillon TU10C3, et avec la solution référence NO2/5. Les résultats sont présentés dans le tableau II-5.3. Pour chaque ajout, la concentration en fonctions nitros dans l'échantillon tunnel ($[NO_2]_{\text{tunnel}}$) a été recalculée en soustrayant la quantité de fonctions nitros ajoutée à la concentration totale mesurée ($[NO_2]_{\text{tot}}$). La concentration $[NO_2]_{\text{tot}}$ est déterminée par une calibration externe réalisée au sein de la séquence d'analyse. Les résultats obtenus permettent de calculer un paramètre « précision » correspondant à l'écart relatif entre la concentration totale mesurée et la concentration totale attendue d'après celle mesurée sans ajout ($[NO_2]_{\text{tot,theor}}$). Cette précision ainsi calculée est inférieure à 10 %, excepté lorsqu'une quantité maximale de mélange référence est ajoutée où elle est de - 18,8 %. Ainsi, l'écart entre la concentration obtenue sans ajout et celle recalculée pour les ajouts est compris entre 4 et 14 % pour toutes les analyses, excepté pour un dopage de l'échantillon par le mélange NO2/5 à 0,1250 mM. Dans ce cas, la concentration recalculée est de 0,0026 mM contre 0,0321 mM sans dopage de l'extrait, représentant une extinction de

Tableau II-5.3. Impact de l'effet de matrice sur la précision^a et fiabilité^b de la méthode de calibration externe pour l'analyse des fonctions nitro par PAR 46 dans un échantillon de POM atmosphérique.

Dopage NO2/5*	$[NO_2]_{\text{tot}}$	$[NO_2]_{\text{tot,theor}}$	Précision (%)	$[NO_2]_{\text{tunnel}}$	Fiabilité (%)
0,0000 (tunnel/0)	0,0321	-	-	0,0321	-
0,0025	0,0365	0,0346	5,7	0,0340	6,1
0,0050	0,0387	0,0371	4,3	0,0337	4,7
0,0250	0,0617	0,0571	8,2	0,0368	13,9
0,1250	0,1276	0,1571	-18,8	0,0026	-80,2

* Toutes les concentrations sont données en mM. ^a La précision est calculée ainsi, $\text{Précision} = ([NO_2]_{\text{tot}} - [NO_2]_{\text{tot,theor}}) / [NO_2]_{\text{tot,theor}} \times 100$, avec $[NO_2]_{\text{tot,theor}} = [NO_2]_{\text{tunnel}/0} + \text{dopage NO2/5}$. ^b La fiabilité est calculée ainsi, $\text{Fiabilité} = ([NO_2]_{\text{tunnel}} - [NO_2]_{\text{tunnel}/0}) / [NO_2]_{\text{tunnel}/0}$.

signal de 80,2 %. L'ajout d'une solution de concentration de 0,125 mM, soit 4 fois la concentration de l'extrait, entraîne cependant une erreur absolue 4 fois plus importante. Par conséquent, l'extinction observée n'est que potentiellement imputable à un effet de compétition, et pourrait aussi être induit par l'augmentation de l'erreur absolue sur la mesure. Quoiqu'il en soit, cette expérience montre en revanche que pour les ajouts plus modérés la méthode d'analyse par PAR 46 présente une bonne fiabilité et une bonne précision sur la mesure du signal.

La méthode de dopage à différents niveaux de concentrations d'un extrait peut également s'interpréter comme une méthode de calibration par ajouts dosés tout à fait classique. Le calcul de la concentration par la méthode des ajouts dosés peut alors être comparée avec la calibration externe. Les résultats sont présentés dans le tableau II-5.4. Des écarts inférieurs à 5 % sont observés entre calibrations externes et ajouts dosés.

Ces résultats montrent que l'effet de compétition induit par des composés interférents présents dans la matrice POM est négligeable. Toutefois, comme le montrent les résultats obtenus quand une grande quantité de fonctions est ajoutée, des précautions de dilution devront être prises pour l'analyse d'échantillons réels.

5. Effet de matrice

Deux des échantillons étudiés ici ont été collectés sur une charbonnière et sont particulièrement chargés en POM (échantillons Charb/A et Charb/B collectés par le LCME en 2007, voir chapitre III-1). Aussi, ils ont révélé d'importants effets de matrice et de compétition et sont donc adaptés à l'étude de ces phénomènes. La figure II-5.8-a montre les pics d'injection obtenus pour les intensités totales mesurées lors de l'analyse des fonctions carbonyles en NL 181 après dérivatisation. Les ions correspondant aux composés présents sont détectés à partir de 0,1 min après injection de l'échantillon, et jusqu'à 0,7 min environ.

Les précédentes études ont montré que la dilution serait probablement le moyen le plus efficace afin d'éviter les phénomènes de matrice ou de compétition à l'ionisation induits par la présence de nombreux composés dans la POM, et ne portant pas nécessairement la fonction

Tableau II-5.4. Détermination des fonctions nitros par PAR 46 pour un même échantillon, selon différents types de calibration et différents jours d'analyse.

Type de calibration ; date d'analyse	Concentration (mM)
Externe1 ; 03/03/08 (N = 1)	0,0360
Externe2 ; 04/03/08 (N = 1)	0,0321
Ajouts dosés ; 04/03/08(N = 4) ^a	0,0341 ± 0,0019

^a Moyenne des concentrations calculées à différents niveaux de dopage lors de l'expérience présentée dans le tableau II-5.3 ; et le résultat obtenu pour le dopage maximal (0,1250 mM) n'a pas été pris en compte.

chimique recherchée. Les analyses des échantillons Charb/A et Charb/B ont alors été effectuées aux facteurs de dilution x100, x200 et x500. Les résultats des calculs de concentrations sont présentés dans le tableau II-5.5. Les intensités mesurées étaient toujours incluses dans la gamme de calibration, et au dessus de la LQ.

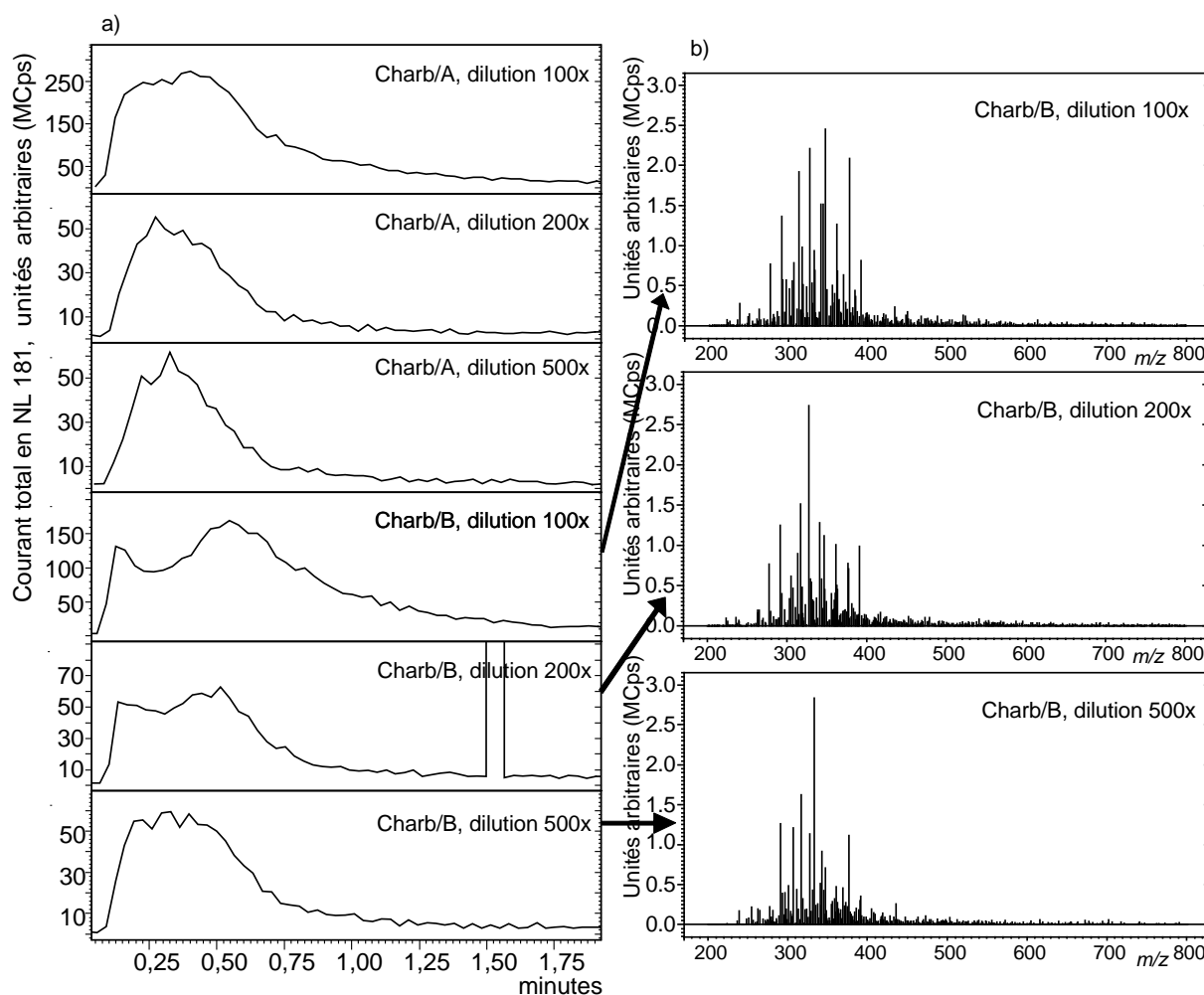


Figure II-5.8. a) Évolutions temporelles du signal total en NL 181 après dérivatisation (fonctions carbonyles) pour les échantillons Charb/A et Charb/B à différents facteurs de dilution, et b) spectres NL 181 correspondants pour l'échantillon Charb/B.

Le cas de l'échantillon Charb/A présente un cas d'effet de matrice relativement léger. Le pic d'injection (0,1 à 0,7 min environ) montre un tassement au maximum d'intensité, se traduisant par une légère sous-estimation de la concentration par rapport aux mesures obtenues à x200 et x500. Ces dernières montrent des pics d'injection de type approximativement log-normale. L'échantillon Charb/B est très nettement plus concentré, et l'effet de matrice a des conséquences très nettes sur l'analyse des fonctions carbonyles. Au facteur de dilution x100, un creux est observé entre 0,2 et 0,5 min à la place de la pointe du pic d'injection quand aucun effet de matrice n'est ressenti. De même, au facteur de dilution x200, l'évolution log-normale est clairement tronquée. Au facteur de dilution x500, le signal suit une courbe approximativement log-normale, à peine aplatie. L'incidence sur la mesure de la concentration est évidente, celle-ci passant de 12,7 mM (dilution x100) à 43,8 mM (dilution x500) (tableau II-5.5). Les spectres obtenus pour les 3 analyses sont d'ailleurs très proches en termes d'intensités absolues (figure II-5.8-b). Au contraire, les concentrations calculées pour l'échantillon Charb/A restent constantes, quelque soit le facteur de dilution de la solution. Les effets de matrices observés dans le cas de l'échantillon Charb/B semblent principalement dus

à la présence d'un grand nombre de composés non ionisables (alcanes, alcènes et PAHs notamment) empêchant dans une certaine mesure l'ionisation du méthanol et les transferts de protons entre méthanol et analytes (Schuhmacher 2003), mais ont pu être supprimés pour un facteur de dilution x500.

L'incidence potentielle de cet effet de matrice demeure toutefois considérable, pouvant conduire à d'importantes sous-estimations des concentrations en fonctions chimiques recherchées. L'injection directe sans séparation des différents composés augmente de plus les l'éventuelle intensité de cet effet de matrice. La dilution des échantillons concernés paraît donc indispensable et efficace, d'autant plus que ce phénomène peut généralement être repéré visuellement en injection directe.

6. Conclusion

L'effet de compétition induit par la matrice lors de l'ionisation est apparu comme négligeable lors des différentes expériences menées sur des échantillons standards. Toutefois, il convient de rester vigilant pour l'analyse d'échantillons de composition et de concentration inconnues. Pour prévenir d'éventuels effets de compétition à l'ionisation, le débit d'injection est un paramètre qui doit être optimisé avec soin afin de garantir une ionisation plus homogène des composés. Toutefois, à lui seul, ce paramètre est insuffisant pour s'affranchir définitivement des effets de compétition à l'ionisation. Par contre, la dilution des échantillons paraît bien adaptée car il permet d'éviter les effets de compétition induits par les composés interférents présents dans la matrice.

Comme attendu des résultats sur des échantillons réels et comme indiqué par Schuhmacher *et al.* (Schuhmacher 2003), la dilution de l'échantillon est aussi un moyen simple et efficace d'éviter les effets de matrice API-MS/MS. Dans le cadre des études réalisées sur les prélèvements de POM atmosphérique et à l'émission (partie III), les échantillons censés être les plus concentrés ont été analysés plusieurs fois indépendamment, à différents facteurs de dilution, afin de fixer les facteurs de dilutions les plus appropriés pour le reste de la série correspondante d'échantillons. Aussi, ces phénomènes présentent des intensités différentes selon la fonction considérée, un échantillon pouvant présenter un effet de matrice ou de compétition lors de la mesure des fonctions carboxyliques alors qu'ils peuvent être absents lors de l'analyse des fonctions nitros. Ces différences pourraient être dues à la dérivatisation de certaines fonctions modifiant les conditions d'analyse, à la polarité de l'ionisation (positive ou négative). Le mode d'analyse et le mode de balayage peuvent également avoir une influence importante sur notre interprétation de ces phénomènes, les composés n'étant pas nécessairement affectés de la même manière selon leurs structures.

Tableau III-1.5. Concentrations en fonctions carbonyles (en mM) mesurées dans les échantillons collectés (rapportées au facteur de dilution) sur une charbonnière, à trois niveaux de dilution. Les résultats retenus dans le cadre de l'étude sont indiqués en gras.

Dilution	Charb/A	Charb/B
x100	2,29	12,7
x200	2,76	20,4
x500	2,65	43,8

La principale limitation à la dilution des échantillons est de rester dans la gamme de linéarité de l'analyseur pour conserver la précision et la fiabilité de la mesure. Trouver le juste équilibre entre limite de quantification et suppression de l'effet de compétition conduit à réduire la zone de confiance dans laquelle une mesure juste et précise pourra être obtenue. L'inconvénient majeur de cette solution est qu'elle demande la réalisation de plusieurs niveaux de dilutions.

PARTIE III

APPLICATIONS AUX AÉROSOLS

AÉROSOLS ORGANIQUES SECONDAIRES

SOURCES D'ÉMISSIONS

AÉROSOLS ATMOSPHERIQUES

CHAPITRE 1

PRESENTATION DES ÉCHANTILLONS ET RESULTATS D'ANALYSES

Les méthodes d'analyse fonctionnelle précédemment développées ont été testées sur une large gamme d'aérosols afin d'établir une première base de données permettant de mieux définir les limites d'applicabilité de cette nouvelle approche et d'explorer les informations fournies par l'étude de la fonctionnalisation de l'aérosol. Pour ce travail, les différents types d'aérosols atmosphériques étudiés sont:

- Des aérosols collectés sur des sites de fond urbains à Chamonix en hiver et en été et à Lille au printemps.
- Des aérosols primaires issus de deux sources fortement émettrices de matériaux organiques (émissions véhiculaires et combustion de bois).
- Des aérosols d'origine purement secondaire obtenus lors d'expérimentations en laboratoire. Deux systèmes réactifs ([*o*-xylène + HONO] et [indène + O₃]) ont été étudiés dans la chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE (European Photoreactor, Valence, Espagne, figure III-1.1).

Pour chaque échantillon analysé, l'erreur associée est comprise entre 15 et 20 % selon la fonction chimique considérée (voir Partie II). Cette incertitude ne tient pas compte d'un éventuel artéfact de prélèvement.



Figure III-1.1. Chambre de réactivité atmosphérique d'EUPHORE (Valence, Espagne).

1. Aérosol organique secondaire

Des échantillons d'aérosols organiques secondaires (SOA) ont été collectés lors d'expériences d'ozonolyse de l'indène, et de photooxydation de l'*o*-xylène initiée par HONO. Ces expériences ont été conduites dans la chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE (figure III-1.1), constituée d'un film de téflon hémisphérique de 9,2 m de diamètre, soit un volume de 204 m³ utilisant la lumière solaire pour les expériences de photooxydation (Becker 1996). Pourvue de volets coulissants opaques, cette chambre peut être couverte afin de réaliser des expériences de réactivité atmosphérique en l'absence de lumière, comme cela a été le cas pour l'ozonolyse de l'indène.

Les échantillons ont été collectés sur des filtres en fibres de verre téflonés (PallFlex, Emfab) à un débit de 1,5 m³.h⁻¹. Les filtres étaient protégés par un denudeur à plaques parallèles en charbon actif afin d'éliminer les composés organiques volatils (VOC) présents dans la phase gazeuse (voir Article C).

1.1. Ozonolyse de l'indène

Deux expériences d'ozonolyse de l'indène, dont la structure est présentée sur la figure III-1.2-a, ont été réalisées. Elles ont

Tableau III-1.1. Conditions de réaction pour les expériences d'ozonolyse de l'indène à fortes concentrations (IndO3/A) et à basses concentrations (IndO3/B).

Expérience	A	B
[indène] _{init} (ppb _v)	755	110
[O ₃] _{init} (ppb _v)	821 ^a	112 ^b
Température (°C) ^c	21	30
Taux d'humidité (%)	0,17	0,11
Durée totale (h min)	6 h 01	6 h 38

^a O₃ est introduit à un débit de 20 ppb.min⁻¹ pendant 40 min. ^b O₃ est introduit à 28 ppb.min⁻¹ pendant 4 min. ^c Températures moyennes sur toute la durée de l'expérience. Les températures initiales sont respectivement 17 °C et 19 °C pour les expériences IndO3/A et IndO3/B.

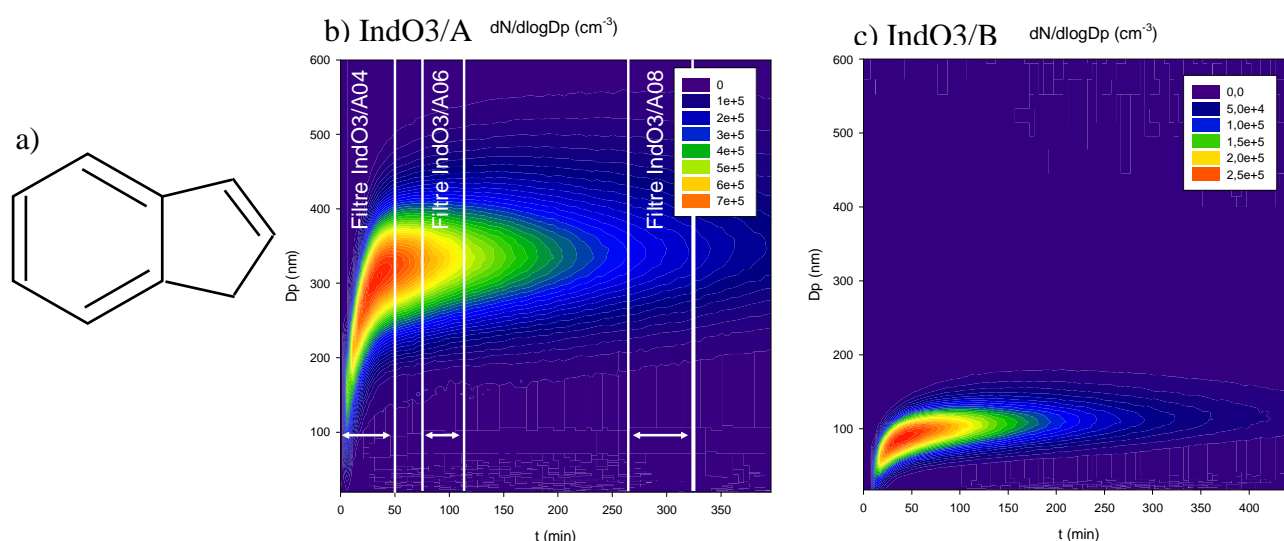


Figure III-1.2. a) Molécule d'indène (MW = 116 g.mol⁻¹). Distributions du nombre de particules formées lors des expériences d'ozonolyse de l'indène, b) IndO3/A et c) IndO3/B.

respectivement été conduites avec de fortes concentrations initiales en indène et en ozone (expérience IndO3/A), et à basses concentrations en indène et en ozone (expérience IndO3/B). Les conditions de réaction sont détaillées dans le tableau III-1.1.

Pour l'expérience IndO3/A, trois échantillons ont été collectés à différents temps de réaction : IndO3/A04 entre 0 et 0 h 55, IndO3/A06 entre 1 h 17 et 2 h 02, et IndO3/A08 entre 4 h 52 et 6 h 01. La figure III-1.2-a illustre la production d'aérosol au cours de la réaction d'ozonolyse IndO3/A et précise les périodes de prélèvements des trois échantillons.

Lors de la seconde expérience (IndO3/B), un seul filtre a été prélevé, pendant toute la durée de l'expérience entre 0 et 6 h 38. La figure III-1.2-c illustre la production d'aérosol obtenu au cours de cette expérience.

1.2. Photooxydation de l'*o*-xylène

Les mêmes types de prélèvements ont été effectués pour deux expériences de photooxydation de l'*o*-xylène (figure III-1.3-a) initiées par des radicaux hydroxyles (HONO). Comme pour l'ozonolyse de l'indène, une expérience a été réalisée à hautes concentrations en *o*-xylène et en radicaux hydroxyles (~550 et 150 ppbv, respectivement ; XylHO/A), et une expérience à basses concentrations (~200 et 100 ppbv, respectivement ; XylHO/B). Cette dernière a fait l'objet d'une étude de reproductibilité et a été dupliquée (XylHO/B').

Tableau III-1.2. Conditions initiales pour les expériences de photoréactivité de l'*o*-xylène à forte concentration (XylHO/A) et à basse concentration (XylHO/B et XylHO/B')

Expérience	A	B	B'
[<i>o</i> -xylène] _{init} (ppb)	556	190	194
[HONO] _{init} (ppb)	150	100	100
Température (°C) ^b	28	31	30
Durée totale	4 h 25	5 h 05	6 h 43
Y (%) ^c	22	11	11

^a Concentrations initiales mesurées par le moniteur de NO_x. ^b Températures moyennes sur toute la durée des expériences. ^c Rendement de formation de SOA, défini comme le rapport entre la concentration massique en SOA formé (µg.m⁻³) et la concentration massique d'*o*-xylène consommé (µg.m⁻³).

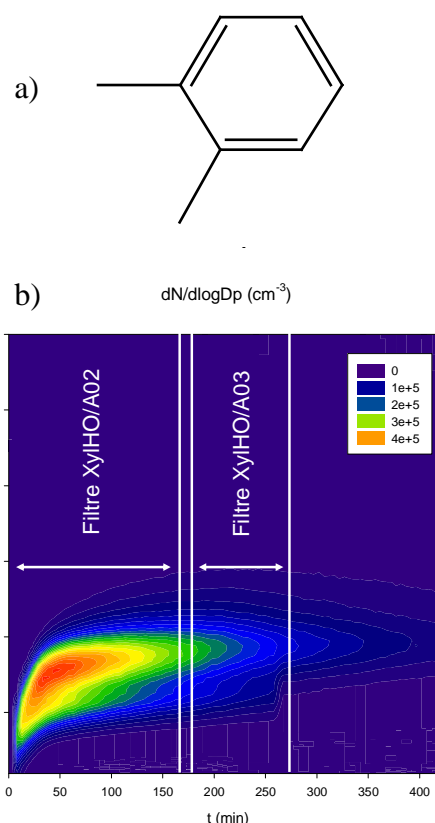


Figure III-1.3. a) Molécule d'*o*-xylène (MW = 106 g.mol⁻¹). b) Distributions du nombre de particules formées lors de l'expérience de photoréactivité de l'*o*-xylène initiée par HONO à fortes concentrations (XylHO/A).

Les conditions initiales de ces expériences sont détaillées dans le tableau III-1.2. Deux échantillons ont été collectés lors de l'expérience XylHO/A, et un seul échantillon couvrant toute la durée de l'expérience pour chacune des deux expériences XylHO/B et XylHO/B'.

La figure III-1.3-b illustre l'évolution de la distribution en nombre des particules formées lors de l'expérience XylHO/A, et les périodes de prélèvements des deux échantillons XylHO/A02 et XylHO/A03.

1.3. Résultats

Les résultats d'analyse des échantillons collectés au cours de ces diverses expériences sont présentés dans le tableau III-1.3. Comme indiqué dans les articles A et B, la soustraction du bruit de fond pour les fonctions carboxyliques et carbonyles est réalisée en retranchant les intensités totales mesurées sans dérivatisation aux intensités totales obtenues après dérivatisation des fonctions recherchées.

Ces échantillons atmosphériques sont constitués pour une grande part de composés organiques semi-volatils (SVOC). Les pertes intervenant au cours du traitement de l'échantillon, particulièrement lors de l'étape de reconcentration de l'échantillon, doivent être prises en considération pour l'interprétation des résultats, notamment dans le cas des composés carbonylés. Nous avons en effet montré, à partir des solutions de mélanges standards déposées sur un filtre, que les pertes engendrées par la procédure complète de traitement de l'échantillon pouvaient atteindre entre 10 et 35 % pour les acides carboxyliques, entre 35 et 90 % pour les carbonyles, et entre 40 et 55 % pour les composés nitros (Annexe III-1.1). Le choix a cependant été fait de ne pas corriger les valeurs obtenues car ces pertes

Tableau III-1.3. Concentrations en fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros (en nmol.m^{-3} et $\text{nmol.}\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$) mesurées dans les échantillons prélevés lors des expériences de réactivité atmosphérique menées en chambre de simulation.

Echantillon	V_{prel} (m^3)	m_{part}^* (μg)	Carboxyliques (nmol)		Carbonyles (nmol)		Nitros (nmol)	
			.m^{-3}	$\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$.m^{-3}	$\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$.m^{-3}	$\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$
IndO3/A04	1,33	3719	73900	26,5	461	0,16	na	na
IndO3/A06	1,09	3140	73100	27,1	420	0,19	na	na
IndO3/A08	1,63	2145	48900	37,2	359	0,27	nd	nd
IndO3/B	9,62	221	393	17,1	nd	nd	na	na
XylHO/A02	3,75	626	141	0,84	60,0	0,36	23,4	0,14
XylHO/A03	2,36	300	108	0,84	41,9	0,33	10,6	0,04
XylHO/B	10,24	235	23,6	1,02	12,7	0,55	1,85	0,08
XylHO/B'	9,72	319	23,1	0,70	9,95	0,30	2,46	0,07

na, non analysé. nd, non détecté. * Masses de particules (PM_{10}) mesurées par TEOM.

sont très dépendantes de la matrice organique considérée.

- Fonctions carboxyliques

Parmi les 3 fonctions étudiées la fonction carboxylique est la plus abondante. Elle représente entre 15 et 40 nmol.µg⁻¹ de particules pour les SOA issus de l'ozonolyse de l'indène. Pour les SOA produits par photooxydation de l'*o*-xylène, les concentrations mesurées en fonctions carboxyliques sont nettement inférieures, représentant entre 0,7 et 1 nmol.µg⁻¹.

Dans l'expérience IndO3/A menée à fortes concentrations, la concentration en fonctions carboxyliques par µg de particules formées n'évolue pas entre les deux premiers prélèvements (26,5 et 27,1 nmol.µg_{part}⁻¹), mais présente une augmentation significative lors du troisième prélèvement (37,2 nmol.µg_{part}⁻¹), suggérant une évolution de la fonctionnalisation de l'aérosol formé. Aussi, la concentration particulaire en fonctions carboxyliques (nmol.µg_{part}⁻¹) mesurée lors de l'expérience IndO3/B menée à faibles concentrations est approximativement 2 fois plus faible (17,1 nmol.µg_{part}⁻¹) que lors de l'expérience menée à fortes concentrations. Cette observation suggère une influence des conditions initiales sur les rapports de branchements favorisant un mécanisme d'oxydation par rapport à un autre. Ce phénomène est relativement classique et est confirmé par les résultats obtenus par Zheng (Zheng 2007) à l'aide du TD-API-AMS (Eyglunent 2007) au cours de ces mêmes expériences d'ozonolyse de l'indène. Ces résultats ont montré que si la contribution de l'acide phtalique à la masse des particules est constante entre les deux expériences, celles du 2-carboxybenzaldéhyde et du phtaldialdéhyde diffèrent d'un facteur 2 et 4, respectivement.

Dans les expériences de photooxydation de l'*o*-xylène, les concentrations d'acides carboxyliques sont proches, quelque soit l'expérience considérée.

- Fonctions carbonyles

Les fonctions carbonyles sont mesurées à des niveaux de concentration relativement proches (entre 0,16 et 0,55 nmol.µg_{part}⁻¹) quelque soit l'expérience considérée, excepté pour IndO3/B où cette fonction n'a pas été détectée. Les échantillons prélevés à différents instants de la réaction d'ozonolyse IndO3/A présentent une augmentation de la concentration en fonctions carbonyles par unité de masse de particules, du même ordre de grandeur que l'augmentation de la teneur en acides carboxyliques (de 0,16 à 0,27 nmol.µg_{part}⁻¹ entre le premier et le dernier prélèvement). Par ailleurs, les concentrations en fonctions carbonyles mesurées pour les expériences de photooxydation de l'*o*-xylène sont très proches les unes des autres comme observé dans le cas des fonctions carboxyliques. En revanche, ces concentrations sont ici supérieures à celles mesurées pour l'ozonolyse de l'indène.

- Fonctions nitros

Aucun réactif azoté n'étant mis en jeu lors de l'ozonolyse de l'indène, les fonctions nitros sont supposées être totalement absentes des échantillons correspondants. À titre de contrôle, les fonctions nitros ont été analysées sur l'échantillon IndO3/A08 et n'ont pas été détectées.

confirmant l'absence de fonctions nitros lors de cette expérience. Les fonctions nitros ont été analysées dans les échantillons prélevés lors de la photooxydation de l'*o*-xylène. Dans les échantillons collectés, les fonctions nitros sont les moins abondantes contribuant pour 0,04 à 0,14 nmol.µg_{part}⁻¹, et sont donc entre 2 et 5 fois moins présentes que les fonctions carbonyles par exemple. On observe une chute importante de la concentration en fonctions nitros entre les deux échantillons de l'expérience Xyl/A, passant de 0,14 nmol.µg⁻¹ à 0,04 nmol.µg⁻¹. D'autre part les concentrations en fonctions nitros dans l'expérience Xyl/B dupliquée montrent une bonne reproductibilité de l'expérience de photooxydation (0,08 nmol.µg⁻¹ et 0,07 nmol.µg⁻¹).

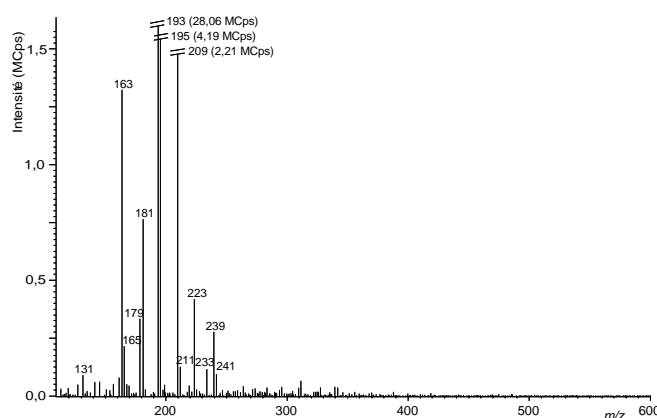


Figure III-1.4. Spectre obtenu en NL 32 après dérivatisation par BF₃/méthanol (mesure des fonctions carboxyliques) de l'échantillon IndO3/A06.

1.4. Fonctionnalisation de la matière organique

Au cours des expériences en chambre de simulation, aucune mesure d'OC n'a été réalisée. Afin d'appréhender la fonctionnalisation de l'aérosol, c'est à dire le nombre moyen de fonction par atome de carbone, la concentration de OC a été estimée. En effet, nous pouvons considérer que les SOA formés sont exclusivement constitués de matériaux organiques. Ainsi la concentration massique des particules peut être assimilée à la concentration totale en POM. Pour avoir accès à la valeur de OC, exprimée en µgC.m⁻³, et donc au nombre total d'atomes de carbone, il est nécessaire d'appliquer un facteur correctif tenant compte de la présence des atomes d'oxygène et d'azote. Ce facteur correctif a été calculé en se basant sur des travaux de spéciation moléculaire réalisés sur les expériences d'ozonolyse de l'indène par Chiappini (Chiappini 2006) et Zheng (Zheng 2007). Ces travaux ont montré que les composés très majoritairement formés au cours de ces expériences sont les acides phtalique et homophtalique, le 2-carboxybenzaldéhyde et le phtaldialdéhyde. À l'aide des concentrations relatives de ces différents composés et de leurs rapports POM / OC (masse molaire / masse totale des atomes de carbone constituant la molécule), un rapport approximatif POM / OC de 1,6 a été calculé. Le même facteur a été appliqué pour les expériences de photooxydation de l'*o*-xylène. Les résultats de fonctionnalisation de l'OC sont présentés dans le tableau III-1.4.

Les valeurs obtenues sont par conséquent proportionnelles aux concentrations particulières calculées précédemment et donc très variables selon la fonction chimique et l'expérience considérée. Ces calculs montrent une extrême fonctionnalisation de l'aérosol formé lors de l'expérience IndO3/A, entre 50 et 70 % du carbone organique étant fonctionnalisé, et ce pratiquement uniquement par des fonctions carboxyliques. Les taux de fonctionnalisation

Tableau III-1.4. Quantité molaire d'OC normalisée à la quantité molaire de fonctions chimiques ($n_{OC} / n_{fonction}$) dans les échantillons prélevés lors des expériences d'ozonolyse de l'indène et de photooxydation de l'*o*-xylene.

Echantillon	Carboxyliques $n_{OC} / n_{fonction} (\% OC)$	Carbonyles $n_{OC} / n_{fonction} (\% OC)$	Nitro $n_{OC} / n_{fonction} (\% OC)$	Total $n_{OC} / n_{fonction} (\% OC)$
IndO3/A04	2,0 (50,5)	320 (0,31)	na	2,0 (50,8)
IndO3/A06	1,9 (51,7)	280 (0,36)	na	1,9 (52,1)
IndO3/A08	1,4 (71,0)	190 (0,52)	nd	1,4 (71,5)
IndO3/B	3,1 (32,6)	nd	na	3,1 (32,6)
XyIHO/A02	63 (1,60)	140 (0,69)	370 (0,27)	39 (2,56)
XyIHO/A03	63 (1,60)	160 (0,63)	1250 (0,08)	38 (2,62)
XyIHO/B	51 (1,95)	95 (1,05)	670 (0,15)	32 (3,15)
XyIHO/B'	75 (1,34)	180 (0,57)	770 (0,13)	49 (2,04)

Entre parenthèses, la fraction relative d'OC fonctionnalisés (%OC). na, non analysé. nd, non détecté.

obtenus pour la fonction carboxylique ne sont toutefois pas réalistes. Statistiquement, une telle fonctionnalisation impliquerait qu'un atome de carbone sur 2 ou 3 porte une fonction acide. La fonction carboxylique étant une fonction terminale, cette fonctionnalisation, similaire à celle de l'acide succinique par exemple ($HOOC-CH_2-CH_2-COOH$), impliquerait une fragmentation très importante du cycle aromatique. Or une telle fragmentation n'a pas été observée, ni sur les spectres de masse obtenus dans le cadre de cette étude (figure III-1.4), ni dans les études de Chiappini et de Zheng (Chiappini 2006, Zheng 2007) réalisées lors de la même expérience en chambre de simulation. Au contraire, et comme précisé dans le paragraphe précédent, la matrice organique obtenue par ozonolyse de l'indène est majoritairement composée de quelques molécules aromatiques bifonctionnalisées. Ces résultats sont confirmés par le spectre de masse présenté figure III-1.4, où prédominent un nombre très limité de fragments, entre m/z 163 et m/z 239. Aussi, le fragment le plus abondant, à m/z 193, correspond à l'acide phthalique didérivé. Les mélanges références, utilisés pour la calibration (chapitres II-2, II-3 et II-4), ont été réalisés avec des composés de structures très variées afin de s'approcher de la composition de la POM atmosphérique. Dans le cas des SOA, présentant une matrice organique plus simple et dont les composés ont des structures moléculaires proches, la complexité supposée de la fraction organique nécessaire à une quantification fonctionnelle fiable n'est pas assurée. De plus, les molécules formées au cours de l'ozonolyse de l'indène fournissent une réponse élevée en NL 32 (Article A). La calibration sur les mélanges référence, réalisée lors de la mise au point de la méthode, n'est donc plus adaptée et engendre une importante surestimation de la quantité de fonctions carboxyliques.

Contrairement à ce qui est observé pour les SOA issus de l'ozonolyse de l'indène, seulement 2 à 3 % d'OC environ est fonctionnalisé dans l'aérosol issu de la photooxydation

de l'*o*-xylène, et la contribution de chacune des trois fonctions est beaucoup plus homogène. Plusieurs fonctions n'ont pas été mesurées, en particulier les fonctions hydroxyles et nitrates. Or, les fonctions hydroxyles sont supposées représenter une contribution importante pour les deux expériences (Forstner 1997, Bahreini 2005, Chiappini 2006, Zheng 2007), et les nitrates pourraient avoir une contribution significative dans les expériences de photooxydation de l'*o*-xylène (Forstner 1997, Bahreini 2005), pouvant ainsi expliquer les faibles taux de fonctionnalisation obtenus.

Lors d'une expérience de réactivité atmosphérique en chambre de simulation, les produits de réaction sont très dépendants des réactifs d'origine choisis. Aussi, les produits de réaction présentent des caractéristiques voisines de celles des composés initiaux, comme la présence d'un noyau aromatique dans les expériences présentées ici. La présence, en forte majorité, d'une famille chimique particulière a des conséquences potentielles très importantes sur la détermination des concentrations pour les trois fonctions chimiques étudiées. Afin de réduire l'impact d'une famille chimique très majoritaire dans les échantillons, l'utilisation de mélanges références constitués de composés présentant des structures chimiques plus proches des produits de réaction attendus permettraient la réalisation d'un étalonnage mieux adapté à une mesure quantitative des fonctions chimiques recherchées.

En revanche, les mélanges références sont à priori mieux adaptés à la POM atmosphérique pour laquelle ils ont été conçus, et aux aérosols à l'émission. Ces derniers ont révélé une complexité dans leur composition organique équivalente à celle observée dans la POM atmosphérique, comme l'attestent les spectres présentés au chapitre suivant (figures III-2.8, III-2.9 et III-2.10). Ces spectres présentent effectivement des profils nettement plus complexes que ceux obtenus pour les expériences de réactivité en chambre de simulation.

Dans le cas des fonctions carbonyles, une source d'erreur importante additionnelle provient des fortes pertes occasionnées lors de la préparation de l'échantillon. Comme indiqué dans l'annexe III-1.1, l'utilisation d'un évaporateur automatique (Turbovap II, Zymark), sous flux d'azote à 40 °C et jusqu'à un volume de reconcentration de 0,5 mL, a permis d'éliminer une fraction importante de ces pertes. Cet appareil a été utilisé sur l'ensemble des échantillons présentés ci-après.

2. Sources d'émissions

2.1. Trafic routier

Le trafic routier est une des sources majeures d'émission d'aérosol anthropique. Des prélèvements ont été réalisés dans le Tunnel du Prado-Carénage à Marseille (Figure III-1.5-a) afin dans le but d'obtenir les caractéristiques chimiques de ces émissions. Cette campagne de prélèvements a été réalisée conjointement par le laboratoire et l'association de surveillance de la qualité de l'air ATMOPACA. Le tunnel est conçu pour éviter la traversée du centre ville de Marseille. Il est par conséquent très emprunté notamment aux heures de pointe. Long de 2,45 km, il est constitué de deux tubes unidirectionnels indépendants comportant chacun 2 voies de

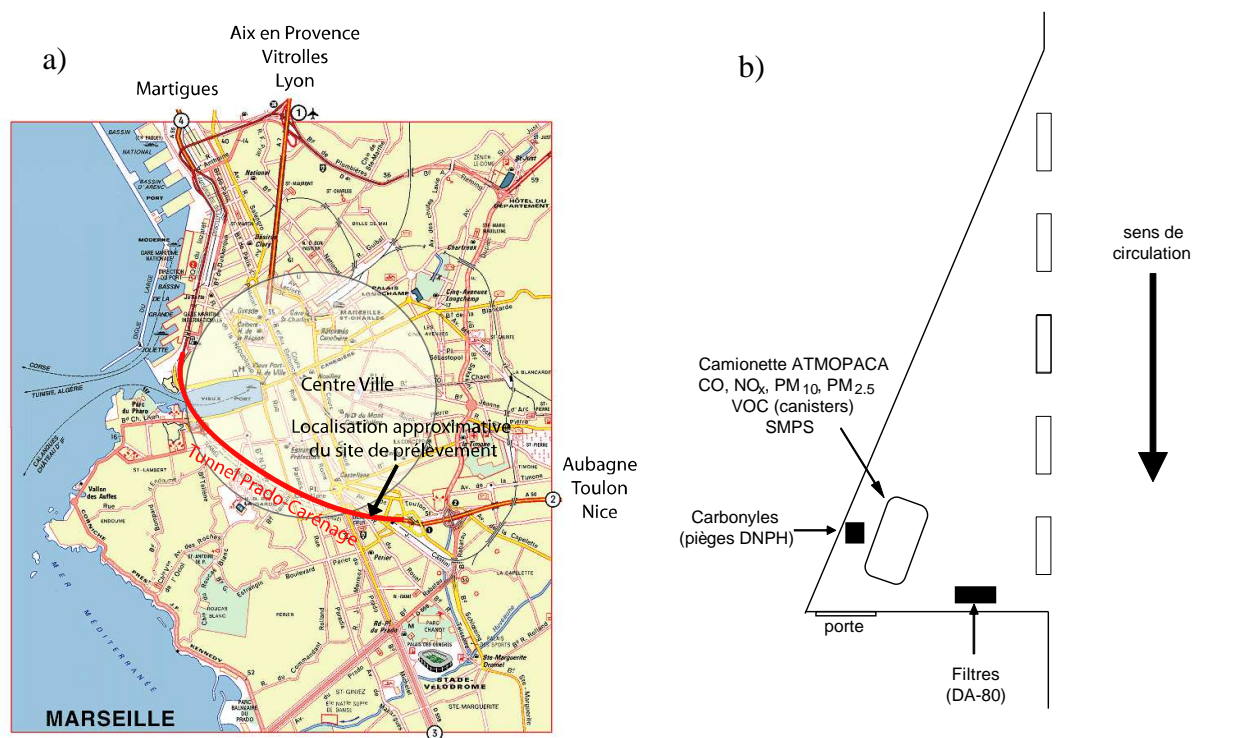


Figure III-1.5. a) Localisation du site de prélèvement dans le tunnel du Prado-Carénage à Marseille et b) schéma du site, et localisation des différentes analyses et prélèvements effectués.

circulation. Le tunnel est interdit aux poids lourds et aux véhicules de plus de 3,50 tonnes ou d'une hauteur supérieure à 3,20 m. La vitesse y est limitée à 60 km.h⁻¹. Les prélèvements dans le tunnel ont permis d'obtenir des échantillons caractéristiques des émissions du trafic routier, sur un échantillon représentatif du parc automobile des véhicules légers à Marseille.

La campagne de prélèvement s'est déroulée les 19 et 20 février 2008 pendant une période de vacances scolaires. Le nombre de véhicules empruntant le tunnel était de l'ordre de 25 000 par jour pendant la période de prélèvement avec des pointes à 2 200 véhicules.h⁻¹ (données relatives au tube étudié et fournies par la société concessionnaire de l'ouvrage, la Société Marseillaise du Tunnel Prado-Carénage). Le trafic est resté fluide tout au long de la campagne de mesures. Les mesures et les prélèvements ont été effectués dans une niche schématisée dans la figure III-1.5-b et située à environ 200 m de la sortie (direction Aubagne). La ventilation du tunnel est essentiellement assurée par un "effet piston" des véhicules se déplaçant dans le tube. La vitesse du vent était de l'ordre de 2 à 3 m.s⁻¹, orientée dans le sens de la circulation de telle sorte que le site de mesure était sous l'influence de plus de 2 km de tunnel.

Des mesures de gaz (CO et NO_x), de masse de particules (PM_{2.5} et PM₁₀), et de granulométrie de l'aérosol (SMPS, Grimm aerosol) ont été effectuées. Parallèlement à ces mesures en ligne, des prélèvements sur filtres de l'aérosol destinés à l'analyse fonctionnelle et à la spéciation de matière organique ont été assurés à l'aide d'un préleveur haut volume (30

Tableau III-1.5. Résultats des mesures de gaz (moyennes en ppb) et de particules (moyennes en $\mu\text{g.m}^{-3}$) sur la durée des prélèvements des filtres destinés à l'analyse fonctionnelle par MS/MS.

CO	5400
NO	2100
NO ₂	1200
PM ₁₀	345
PM _{2.5}	277
EC	129
OC	55
EC / OC	2,3

DA-80 a été équipé d'une tête PM₁₀ et 9 prélèvements ont été effectués entre 07 h 00 et 20 h 00. Les prélèvements ont été concentrés sur les heures de circulation intense, et leurs durées étaient comprises entre 10 min et 30 min. Les 9 filtres ont été divisés en deux groupes, sélectionnés en alternance sur la journée, pour avoir deux échantillons représentatifs de toute la journée de prélèvements (TU10C3 et TU10C4). Les mesures de EC et OC ont été réalisées au LGGE (Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement, Grenoble). Des prélèvements de VOC par canister ont également été assurés. Les données de spéciation moléculaire de la fraction organique de l'aérosol et celles relatives aux VOC sont en cours d'acquisition et de dépouillement.

Les concentrations moyennes de gaz et de particules sur toute la durée des prélèvements (1^{er} jour de 08 h 00 à 20 h 15 et 2^{ème} jour de 07 h 00 à 20 h 00) sont présentés dans le tableau III-1.5 et l'évolution de ces différents paramètres atmosphériques mesurés sur la durée de la campagne sont représentés sur la figure III-1.6. Les niveaux de concentration sont très élevés pour l'ensemble de ces paramètres et des pointes à 4000 ppb de NO_x, 10 ppm de CO et 400 $\mu\text{g.m}^{-3}$ de particules (correspondant à environ 1 million de particules par cm^3) ont été enregistrées. Au-delà de ces concentrations élevées, les fortes corrélations entre ces paramètres et le nombre de véhicules empruntant le tunnel attestent de la forte représentativité des échantillons collectés vis-à-vis des émissions véhiculaires. L'influence du milieu extérieur peut donc être négligée a priori. L'aérosol est constitué de particules fines présentant une distribution monomodale dans la gamme 10 - 1100 nm centrée sur 60 nm. Il est également caractérisé par une fraction carbonée représentant 70 % en masse des PM_{2.5} et 52 % en masse des PM₁₀ suggérant la présence significative de particules issues des processus de remise en suspension de débris non organiques dans ces PM₁₀ (freins, abrasion du sol). La fraction carbonée est elle-même dominée par le carbone élémentaire (EC), représentant près de 70%

$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) type DA80 (Digitel). La collecte a été effectuée sur des filtres en fibre de quartz (QMA, Whatman) de 150 mm de diamètre, préalablement passés au four à 500°C pendant 12 h afin d'améliorer la qualité des blancs. Lors du premier jour, le DA-80 équipé d'une tête de prélèvement PM_{2.5} a collecté un échantillon représentatif de chaque heure entre 08 h et 20 h (heure locale). Douze prélèvements ont donc été effectués, pendant des durées comprises entre 15 min et 60 min. Afin de disposer de deux échantillons homogènes sur la totalité de la journée (TU25C1 et TU25C2), les 12 filtres prélevés ont été divisés en deux groupes de 6, sélectionnés en alternance sur la totalité de la journée. Le jour suivant, le

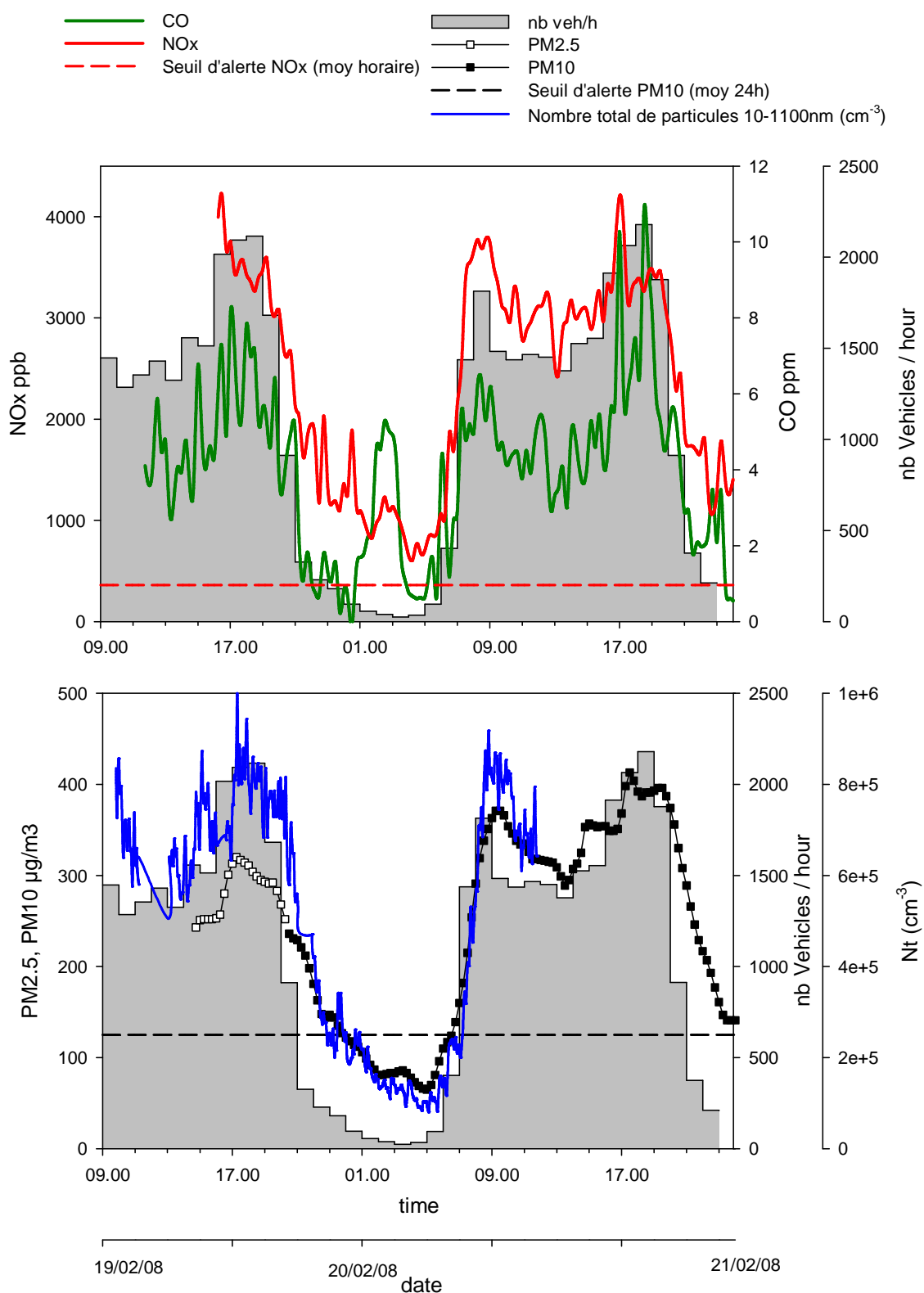


Figure III-1.6. Évolution des concentrations de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azote (NOx), en nombre et en masse de particules, comparées au nombre de véhicules par heure dans le tunnel du Prado-Carénage pendant la période de prélèvement.

Tableau III-1.6. Concentrations mesurées pour les 3 fonctions chimiques étudiées dans les échantillons prélevés dans le Tunnel Prado-Carénage (en nmol.m^{-3} , en $n_{\text{OC}} / n_{\text{fonction}}$, et en pourcentage de fonctions par rapport à OC).

Echantillon	nmol.m^{-3}			$n_{\text{OC}} / n_{\text{fonction}}$			% OC		
	COOH	CO	NO ₂	COOH	CO	NO ₂	COOH	CO	NO ₂
TU25C1	28,3	8,63	24,8	140	460	160	0,71	0,22	0,63
TU25C2	34,6	7,23	16,6	107	510	222	0,94	0,20	0,45
TU10C3	50,8	12,1	17,7	116	490	334	0,86	0,20	0,30
TU10C4	26,5	14,7	30,2	176	318	154	0,57	0,31	0,65
Moyenne	35,0	10,6	22,3	135	445	218	0,77	0,23	0,51
Écart-type	11,1	3,4	6,4	31	87	83	0,16	0,06	0,16

en masse de la matière organique. Les résultats obtenus pour l'analyse des fonctions carboxyliques, carbonyles et nitro sont présentés dans le tableau III-1.6.

Au total, $1,51 \pm 0,10$ % du carbone organique est fonctionnalisé par des groupes carboxyliques, carbonyles ou nitro, soit un carbone sur 66 environ. Aussi, les concentrations des trois fonctions chimiques mesurées sont relativement proches, la fonction nitro est des trois fonctions chimiques mesurées sont relativement proches, la fonction nitro est presque aussi présente que la fonction carboxylique (0,51 % contre 0,77 % en moyenne), tandis que la fonction carbonyle est la moins représentée (0,23 % en moyenne). Ces résultats sont cohérents avec les études de spéciation décrites dans la littérature (voir chapitre I-1), où 5 à 20 $\text{ng.}\mu\text{g}^{-1}$, soit environ 0,05 % à 0,2 % de l'OC identifiée est constituée de fonctions carboxyliques (tableau I-1.1-b). Ces mêmes études de spéciation moléculaire révèlent des taux de fonctions carbonyles 100 fois moins élevés (environ 0,003 % de l'OC identifiée), mais seuls les carbonyles aromatiques polycycliques (PAK) et les quinones polycycliques aromatiques (PAQ) ont été recensées (tableau I-1.1-b). L'écart très faible obtenu pour la fonctionnalisation totale des aérosols ($1,5 \pm 0,10$ %, soit un écart-type relatif inférieur à 7 %) cache des écarts beaucoup plus importants pour chaque fonction (écarts-type relatifs de 21 %, 26 % et 31 % pour les fonctions nitros, carbonyles et carboxyliques, respectivement). Ces variations observées d'un échantillon à l'autre ne sont pas liées au diamètre des particules collectées, à l'OC ou aux concentrations en NO_x ou CO, et n'ont pour l'heure pas pu être expliquées.

2.2. Combustion de bois

La combustion du bois pour le chauffage individuel est l'une des principales sources d'aérosol organique primaire en milieu urbain (chapitre I-1). Comme pour les émissions liées au trafic routier, la POM issue de la combustion de bois a été analysée afin de caractériser chimiquement ces émissions en termes de fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros. Les



Figure III-1.7. a) Photographie de système de prélèvements de gaz et de particules lors de l'étude sur l'évaluation de l'impact des appareils de chauffage à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur menée par l'INERIS et le LCME. [source : INERIS 2007a]. b) Charbonnière à Saint Julien en Vercors au démarrage (à gauche) et en régime nominal (à droite).[source : Deutsch 2008]

prélèvements ont été réalisés par l'INERIS (Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) et le LCME (Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement, Université de Savoie) dans le cadre d'un programme d'étude sur l'évaluation de l'impact des appareils de chauffage à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur. Ils ont été réalisés pour deux types de poêles, à bas et à haut rendement (P-BR et P-HR, respectivement), et pour un foyer ouvert (F). Chacun de ces prélèvements ont été effectués pour deux niveaux de fonctionnement, régime réduit et nominal.

Les prélèvements ont été effectués au niveau des cheminées d'évacuation, grâce à une canne de prélèvement chauffée à 125 °C à un débit d'environ 1 m³.h⁻¹ pendant 6 heures sur des filtres en fibres de quartz (QMA, Whatman) (figure III-1.7-a). Les prélèvements étaient interrompus au bout de 6 heures, et les filtres remplacés en raison de leur saturation. Des mesures de gaz (CO, NO_x), de VOC et de composés organiques (Carbonyles C₁ à C₉, PAH, lévoglucosan et méthoxyphénols) ont aussi été effectuées, les résultats ne sont cependant pas

Tableau III-1.7. Concentrations mesurées pour les 3 fonctions chimiques étudiées dans les échantillons collectés à l'émission pour des sources de combustion de bois (en nmol.m^{-3}) : un poêle à bas rendement (P-BR), un poêle à haut rendement (P-HR), un foyer ouvert (F), et pour une charbonnière (Charb).

Échantillon	Carboxyliques	Carbonyles	Nitros
P-BR/régime nominal	340	83,3	28,6
P-BR/régime réduit	6790	208	37,9
P-HR/régime nominal	8440	1920	62,2
P-HR/régime réduit	2360	279	103
F/régime nominal	1160	174	nd
F/régime réduit	1060	115	nd
Charb/A (démarrage)	180000	9110	nd
Charb/B (nominal)	37700	136000	nd

encore disponibles. Malheureusement, les mesures gravimétriques de l'aérosol n'ont pas été réalisées sur les mêmes filtres que ceux analysés ici, et les fortes variations des mesures gravimétriques en fonction des échantillons considérés ne permettent pas de les utiliser pour normaliser les concentrations atmosphériques de nos échantillons. De plus, les mesures d'OC et d'EC ont échoué en raison de la surcharge des filtres en POM.

Les résultats d'analyses des fonctions chimiques carboxyliques, carbonyles et nitros dans les échantillons sont présentés dans le tableau III-1.7. Ils montrent une prépondérance des fonctions carboxyliques dans tous les échantillons (340 à 8500 nmol.m^{-3}). Les fonctions nitros sont en revanche largement minoritaires comparés aux fonctions oxygénées (28 à 100 nmol.m^{-3}), et n'ont pas été détectées dans les échantillons prélevés pour les foyers ouverts.

Le LCME a également procédé à des prélèvements d'échantillons d'aérosols émis par la combustion de bois en charbonnière. La charbonnière est une technique de fabrication de charbon de bois aujourd'hui abandonnée, mais qui a été très utilisée au 19^{ème} siècle et au début du 20^{ème} siècle. La fabrication de ce charbon était effectuée par combustion à l'étouffée d'importantes quantités de bois, en zone forestières. Les prélèvements ont été effectués à l'occasion d'une charbonnière réalisée par l'association Atra'Vercors pour rendre hommage au métier de charbonnier, à Saint Julien en Vercors (Isère) en septembre 2007. Les particules émises par la charbonnière ont été collectées lors de deux phases de combustion, au démarrage de la charbonnière (Charb/A, figure III-1.7-b) et en régime nominal de combustion (Charb/B, figure III-1.7-b). Les aérosols ont été collectés sur des filtres en fibre de quartz de 47 mm de diamètre, à bas débit ($0,5 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$) pendant environ 30 min. Les résultats sont présentés dans le tableau III-1.7 avec les autres mesures relatives à la combustion de bois.

Dans l'échantillon Charb/A, les concentrations des trois fonctions chimiques mesurées présentent des proportions proches de celles mesurées dans le cas du foyer ouvert, et les fonctions nitros n'ont également pas été détectées dans ces deux échantillons. En revanche, les proportions en fonctions carboxyliques et carbonyles dans l'échantillon Charb/B sont inversées par rapport au premier prélèvement. Les concentrations mesurées sont très élevées (40000 à 180000 nmol.m⁻³ de fonctions carboxyliques, et 9000 à 140000 nmol.m⁻³ de fonctions carbonyles) mais doivent être relativisées en raison du fonctionnement aléatoire de la charbonnière et des mauvaises conditions de contrôle des prélèvements. Aucun résultats de mesures particulières ou d'OC ne sont disponibles pour ces échantillons. Mis à part une comparaison des proportions des familles chimiques mesurées, seule une comparaison des concentrations par rapport à un composé particulier comme le lévoglucosan ou à une famille chimique comme les méthoxyphénols serait apte à fournir des résultats comparables avec les autres mesures d'émissions de sources.

2.3. Discussion

Les concentrations mesurées sont extrêmement variables en fonction du mode de combustion, le facteur multiplicatif pouvant atteindre 1700 (83 à 136000 nmol.m⁻³) pour les fonctions carbonyles des échantillons Charb/B et P-BR/régime nominal. Certaines correspondances peuvent toutefois être discutées, même si une normalisation par rapport à la masse de particules émises serait souhaitable.

Les concentrations en fonctions oxygénées sont maximales dans le poêle à haut rendement et dans le poêle à bas rendement fonctionnant à régime réduit. Globalement, elles sont très dépendantes du type de combustion (entre 340 et 8440 nmol.m⁻³ pour les fonctions carboxyliques et entre 83 et 1820 nmol.m⁻³ pour les carbonyles). À titre de comparaison, les concentrations rencontrées dans le tunnel étaient beaucoup plus faibles (entre 26 et 51 nmol.m⁻³ en fonctions carboxyliques et entre 7 et 15 nmol.m⁻³ en fonctions carbonyles). Toutefois, il est là encore difficile de comparer directement ces valeurs en raison de l'absence de normalisation. Ces écarts importants avec les émissions véhiculaires confirment l'impact potentiel des combustions de bois sur la pollution par les particules.

On observe une grande sensibilité du rapport entre les fonctions carboxyliques et carbonyles selon le régime de combustion du bois. Ainsi, des rapports carboxylique / carbonyle de 4,1, 4,6 et 6,7 sont obtenus pour des régimes nominaux de fonctionnement, correspondant respectivement à des poêles à haut et bas rendement et pour le foyer ouvert. Ce même rapport augmente nettement pour les mêmes foyers de combustion fonctionnant à régime réduit, passant respectivement à 32,6, 8,5 et 9,2. Dans les échantillons collectés dans le tunnel, les rapports entre fonctions carboxyliques et carbonyles varient de 1,8 à 4,8 (3,3 en moyenne), et sont du même ordre de grandeur que ceux calculés pour les poêles fonctionnant à régime nominal. Selon ces résultats, la réduction des régimes de combustion aurait tendance à favoriser l'émission d'acides carboxyliques par rapport l'émission de composés carbonylés.

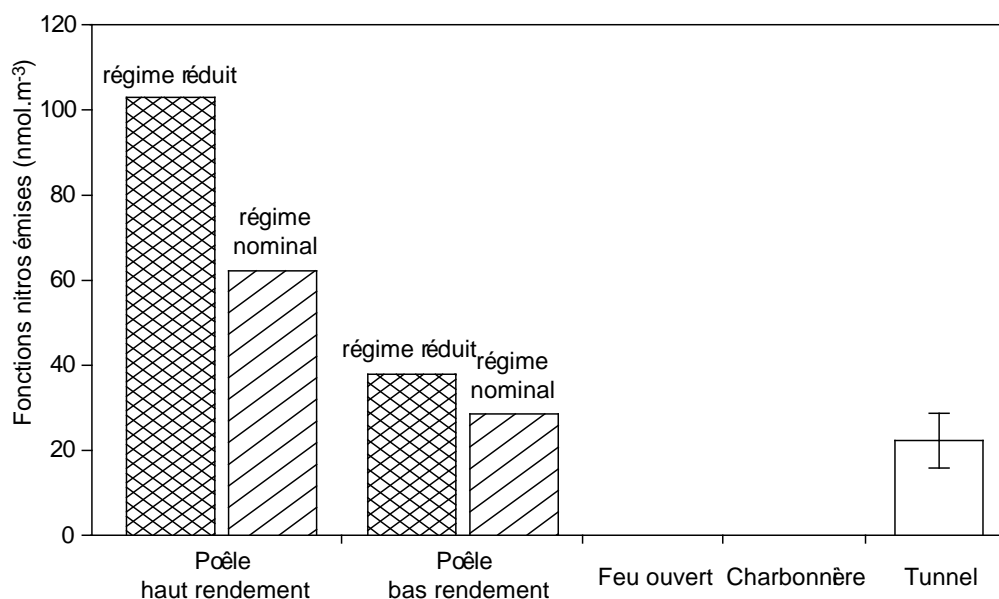


Figure III-1.8. Concentrations en fonctions nitros (nmol.m⁻³) dans les échantillons d'aérosols émis par différentes sources de particules par des procédés de combustion.

Ce constat est cependant contredit par les résultats obtenus sur les émissions de charbonnières (rapport carboxyliques / carbonyles de 19,8 au démarrage et de 0,3 à régime nominal).

Les émissions de composés nitros par les sources de combustion sont connues pour être dépendantes des conditions de combustion. Elles sont favorisées par les processus de combustion à haute température et haute pression (Eberhardt 2003). Les résultats obtenus ici pour la totalité des fonctions nitros sont cohérents avec ces données. Le poêle à haut rendement qui permet d'atteindre les plus hautes températures donne des concentrations plus élevées en fonctions nitros (62,2 et 103 nmol.m⁻³) que celui à bas rendement (28,6 et 37,9 nmol.m⁻³), et elles n'ont pas été détectées dans le feu ouvert et la charbonnière pour lesquels les températures de combustion sont les plus basses. Toutefois, le fonctionnement à régime nominal est moins émetteur de fonctions nitros que le régime réduit pour les deux types de poêles (figure III-1.8). Des précautions doivent cependant être prises pour interpréter ces résultats, les concentrations n'ayant pas pu être normalisées par rapport aux quantités d'aérosols produites. Les prélèvements effectués dans le tunnel présentent des concentrations en fonctions nitros de 22,3 nmol.m⁻³ en moyenne et sont du même ordre que celles obtenues pour les poêles fonctionnant à régime réduit. Toutefois, le facteur de dilution dans le tunnel doit être considéré pour effectuer une véritable comparaison quantitative des sources d'émission. Elles constituent par contre une fraction très importante du total des fonctions mesurées dans l'aérosol du tunnel, représentant approximativement 33% des fonctions étudiées et étaient présentes à un niveau de concentration comparable aux acides carboxyliques. Les résultats de ces mesures paraissent donc en accord avec l'hypothèse d'une forte production de fonction nitros lors des processus de combustion à haute température et à haute pression.

3. Aérosols atmosphériques

Les méthodes d'analyse fonctionnelle ont également été appliquées à l'aérosol atmosphérique collecté en zone urbaine avec pour principal objectif de tester et de contraindre l'applicabilité de la méthodologie sur des échantillons représentatifs de la complexité de la POM.

3.1. Sites et conditions de prélèvements

Les échantillons analysés ont été collectés sur deux sites, Marcq en Baroeul à proximité de Lille (Nord), et le Clos de l'Ours à proximité de Chamonix (Haute-Savoie).

Le site de Marcq en Baroeul est présenté sur la figure III-1.9, il est situé en zone urbaine de fond, à 2 km de l'autoroute A22. Les prélèvements effectués à Lille ont été réalisés par l'INERIS, et l'association ATMO Nord Pas de Calais (Lille). L'ensemble des échantillons ont été collectés avec un préleveur à haut débit (DA-80) pendant 24 h sur des filtres en fibre de quartz (QMA-Whatman) de 150 mm de diamètre, préalablement conditionnés par l'INERIS à 500 °C pendant 12 h afin d'éliminer toute trace de matière organique. Les échantillons analysés dans le cadre de cette étude ont été prélevés les 29 mars, 02 avril et 26 avril 2007 (L/JJMAA). Les températures extérieures mesurées pendant les prélèvements sont présentées dans le tableau III-1.8.

Le site du Clos de l'Ours est présenté sur la figure III-1.10. Il est situé en zone périurbaine de Chamonix, dans une vallée entourée de sommets atteignant 3000 m à 4800 m. Les prélèvements de deux campagnes distinctes, en juillet et en décembre 2007 ont été réalisés conjointement par l'INERIS, le LGGE, le LCME, et l'association de surveillance de la qualité de l'air AIR APS (Air de l'Ain et des Pays de Savoie). Les aérosols ont été collectés sur des filtres en fibre de quartz de 150 mm de diamètre après conditionnement à 500°C pendant 12h. La durée des prélèvements était de 12 h, de 06 h 00 à 18 h 00 et de 18 h 00 à 06 h 00 (heures

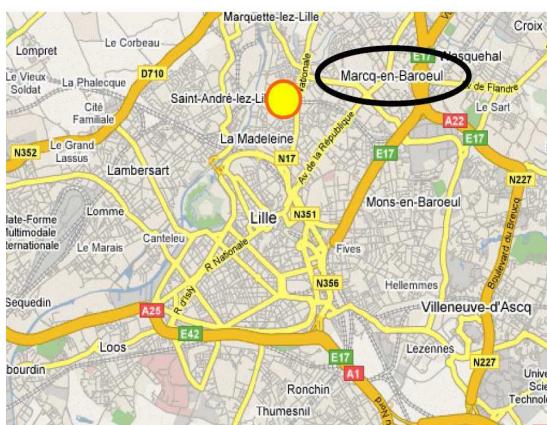


Figure III-1.9. Localisation du site de prélèvement à proximité de Lille (cercle jaune). [source : INERIS 2007b]

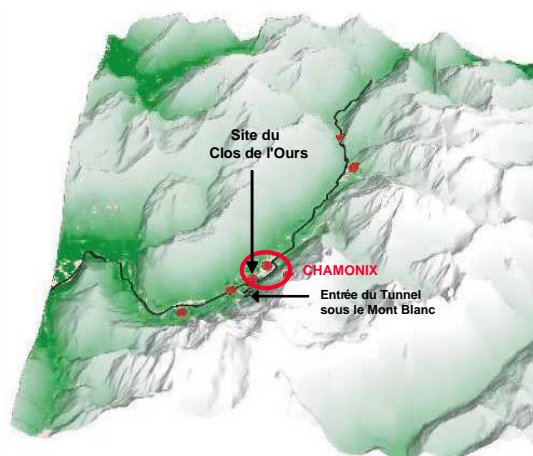


Figure III-1.10. Localisation du site de prélèvement à proximité de Chamonix. [source : Marchand 2004]

Tableau III-1.8. Températures (°C) et données sur les particules collectées (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) à Lille, les 29 mars 2007

Échantillon	T (°C)	PM10	OC	EC	EC / OC
L/290307	9	47	8,89	0,83	0,093
L/020407	14	49	8,18	1,13	0,137
L/260407	18	38	4,30	0,91	0,211

locales). Les filtres analysés correspondent à 3 jours et 3 nuits pour la campagne d'été, et à 5 jours et 6 nuits pour la campagne d'hiver (C/JJMAAJ le jour et C/JJMAAN la nuit). Les températures extérieures enregistrées sont indiquées dans le tableau III-1.9. Globalement, la campagne d'été s'est déroulée après

une période de pluie dans des conditions météorologiques perturbées. En revanche, la campagne de décembre s'est déroulée lors d'une période froide (températures comprises entre -10 et -15 °C) et ensoleillée, consécutive à une période de précipitations neigeuses importantes. Ces conditions sont favorables à la formation de couche d'inversion confinant les polluants dans une couche d'inversion de faible épaisseur, comme cela a déjà été observé dans cette vallée dans le cadre du programme POVA (Pollution des vallées alpines, Marchand 2003 & 2004). Au cours de cette campagne d'hiver, aucun moyen instrumental ne permet d'établir de façon formelle l'établissement de telles inversions mais les fortes concentrations observées en PM_{10} (jusqu'à $54 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), en NO_x (jusqu'à 341 ppb pour NO et 127 ppb pour NO_2 en moyenne sur 12h) et l'expérience acquise sur ce site laissent présager de l'installation de telles conditions (Marchand 2004, Jaffrezo 2005, Aymoz 2005). Contrairement aux conditions très variables observées durant la campagne estivale rendant les interprétations difficiles, les conditions d'inversion thermique observées, avec un temps globalement ensoleillé et froid, sont particulièrement intéressantes du point de vue de l'étude de la chimie atmosphérique car les influences extérieures sont limitées.

Pour ces trois séries d'échantillons (Chamonix été, hiver, et Lille), les analyses de EC et OC ont été réalisées par le LGGE. Aussi, les valeurs d'OC et d'EC du dernier échantillon de la campagne estivale ont été considérées comme aberrantes car la masse d'OC excède la masse de particules. La fraction carbonée (EC + OC) est maximale en hiver dans la vallée de Chamonix ou elle représente la fraction majoritaire comprise entre 55 % et plus de 95 % de la masse des particules en suspension. À titre de comparaison, à Lille et en période estivale à Chamonix la contribution de la fraction carbonée ne représente que de 13 % et 36% de la masse de l'aérosol.

3.2. Résultats

Les résultats de toutes les mesures de concentrations fonctionnelles effectuées sur les échantillons atmosphériques sont présentés en $\text{nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ et en $\text{nmol}\cdot\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$ dans le tableau III-1.10, et en rapports molaires ($n_{\text{fonction}} / n_{\text{OC}}$ et $\%_{\text{OC}}$) dans le tableau III-1.11.

Les concentrations atmosphériques sont voisines à Lille et à Chamonix pendant la campagne d'été, quelque soit la fonction chimique considérée (2 à $7 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ en fonctions carboxyliques ; 0,5 à $1,6 \text{ nmol}\cdot\text{m}^{-3}$ en fonctions carbonyles ; 0,1 à 0,3 en fonctions nitros

Tableau III-1.9. Ensemble des mesures de gaz (ppb) et de particules ($\mu\text{g.m}^{-3}$) enregistrées lors des campagnes d'été et d'hiver à Chamonix (C/JJMAAJ le jour et C/JJMAAN la nuit). [sources : INERIS, LGGE et LCME]

Échantillon	T (°C)	NO	NO ₂	O ₃	PM ₁₀	OC	EC	EC / OC
C/050707N	9,4	3,49	15,2	16,0	9,0	2,4	0,02	0,008
C/060707J	17,5	5,82	17,3	23,1	9,0	1,6	0,47	0,29
C/060707N	9,2	32,2	12,7	1,2	9,5	2,1	1,62	0,77
C/070707J	21,1	2,92	7,12	54,0	6,4	2,2	0,16	0,03
C/070707N	12,1	13,3	24,3	6,5	12,1	3,0	0,11	0,04
C/080707J	16,2	4,63	17,6	20,3	12,9	13,8	0,004	0,003
C/11+121207N	- 10,0	64,1	50,5	4,4	17,3	10,0	2,83	0,28
C/12+131207J	- 10,1	231	90,0	2,4	35,3	16,9	7,58	0,45
C/131207N	- 12,5	94,0	60,3	2,1	34,5	23,9	4,87	0,20
C/141207J	- 11,0	122	77,5	2,8	35,0	21,3	6,93	0,33
C/141207N	- 11,0	36,3	57,1	1,2	22,1	10,9	2,65	0,24
C/151207J	- 10,9	81,3	69,1	5,8	36,1	19,6	5,41	0,28
C/15+161207N	- 13,3	43,9	57,5	3,1	35,2	19,1	3,09	0,16
C/16+171207J	- 13,7	105	84,1	4,3	45,8	23,7	6,59	0,28
C/171207N	- 13,9	60,0	69,4	2,6	32,4	23,2	3,50	0,15
C/181207J	- 13,1	341	127	3,4	53,9	33,9	13,25	0,39
C/181207N	- 14,3	75,1	68,0	3,2	35,7	29,5	5,73	0,19

nmol.m^{-3}), et sont nettement plus faibles que lors de la campagne hivernale à Chamonix (10 à 37 nmol.m^{-3} ; 2 à 6 nmol.m^{-3} en fonctions carbonyles ; 0,7 à 1,3 nmol.m^{-3} en fonctions nitros). Ces fortes concentrations hivernales ne sont pas le résultat d'une surabondance en aérosol atmosphérique puisque les échantillons de la campagne hivernale de Chamonix restent les plus concentrés pour les 3 fonctions chimiques lorsque les unités sont exprimées en nmol par μg de particule ($\text{nmol.}\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$). Cependant les écarts entre les campagnes estivale et hivernale sont moins grands en concentrations particulières qu'en termes de concentrations atmosphériques (tableau III-1.10). Les concentrations des trois fonctions chimiques normalisées par rapport à la masse de particules collectées sont aussi plus importantes dans les échantillons de la campagne estivale à Chamonix qu'à Lille, tout en restant nettement inférieures à celles rencontrées lors de la campagne hivernale. Les fonctions carboxyliques sont prépondérantes par rapport aux fonctions carbonyles, (5 à 10 fois plus concentrées). Les fonctions nitros sont elles-mêmes 2 à 5 fois moins présentes que les fonctions carbonyles (tableau III-1.10).

Au total, entre 0,7 % et 3,1 % de l'OC est fonctionnalisé par des groupes carboxyliques, carbonyles ou nitro. Ainsi, statistiquement 1 atome de carbone sur 32 à 140 selon

Tableau III-1.10. Concentrations atmosphériques (nmol.m^{-3}) et particulières ($\text{nmol.}\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$) en fonctions chimiques carboxyliques, carbonyles et nitros mesurées dans les échantillons des sites de Lille (L/JJMAAA) et de Chamonix (C/JJMAAJ le jour et C/JJMAAN la nuit).

Échantillon	Carboxyliques (nmol)		Carbonyles (nmol)		Nitros (nmol)	
	.m^{-3}	$\text{.}\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$.m^{-3}	$\text{.}\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$.m^{-3}	$\text{.}\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$
L/290307	4,59	0,098	0,52	0,011	0,16	0,003
L/020407	5,74	0,117	0,52	0,011	0,20	0,004
L/260407	6,51	0,171	1,66	0,044	0,10	0,003
C/050707N	3,84	0,428	0,54	0,060	0,33	0,037
C/060707J	3,45	0,385	0,51	0,057	0,15	0,017
C/060707N	3,13	0,331	0,48	0,051	0,11	0,012
C/070707J	2,17	0,341	0,77	0,121	0,09	0,014
C/070707N	4,40	0,364	0,69	0,057	0,18	0,015
C/080707J	5,71	0,443	0,72	0,056	0,09	0,007
C/11+121207N	15,6	0,902	2,19	0,127	0,78	0,045
C/12+131207J	22,9	0,649	3,71	0,105	1,16	0,033
C/131207N	24,3	0,704	2,58	0,075	1,19	0,034
C/141207J	26,3	0,751	3,82	0,109	0,67	0,019
C/141207N	9,9	0,448	2,55	0,115	1,13	0,051
C/151207J	21,7	0,601	4,26	0,118	1,06	0,029
C/15+161207N	19,2	0,545	3,67	0,104	1,15	0,033
C/16+171207J	32,2	0,703	4,59	0,100	1,18	0,026
C/171207N	24,0	0,741	5,23	0,161	1,23	0,038
C/181207J	36,8	0,683	5,63	0,104	1,34	0,025
C/181207N	35,8	1,003	5,30	0,148	1,22	0,034

l'environnement porte une des trois fonctions étudiées. Les fonctions carboxyliques (0,6 % à 2,6 %) sont nettement plus abondantes que les fonctions carbonyles représentant au maximum 0,46 % de l'OC et les fonctions nitros au maximum 0,17 %. Les différences de concentrations sont en revanche beaucoup moins nettes selon la campagne considérée lorsqu'elles sont normalisées par rapport à OC. L'aérosol collecté lors de la campagne estivale à Chamonix devient même plus fonctionnalisé (2,28 % en moyenne) que celui collecté en hiver (1,73 % en moyenne), même si la différence n'est pas statistiquement significative. En moyenne, les fonctions carboxyliques contribuent à $1,4 \% \pm 0,3 \%$ de l'OC lors de la campagne hivernale alors qu'elles contribuent à $1,9 \% \pm 0,5 \%$ de l'OC pendant la campagne estivale. De la même manière, les fonctions carbonyles contribuent en moyenne à $0,24 \% \pm 0,05 \%$ lors de la

Tableau III-1.11. Fonctionnalisation des aérosols collectés sur les sites de Lille (L/JJMAAA) et Chamonix (C/JJMAAJ le jour et C/JJMAAN la nuit), en fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros. Les résultats sont donnés en nombre d'OC par fonction ($n_{OC} / n_{fonction}$) et en pourcentage d'OC fonctionnalisée (%OC).

Échantillon	Carboxyliques		Carbonyles		Nitros		Total	
	$n_{OC} / n_{fonction}$	%OC	$n_{OC} / n_{fonction}$	%OC	$n_{OC} / n_{fonction}$	%OC	$n_{OC} / n_{fonction}$	%OC
L/290307	160	0,62	1400	0,07	4700	0,02	140	0,71
L/020407	120	0,84	1300	0,08	3400	0,06	100	0,98
L/260407	55	1,82	220	0,46	3500	0,06	43	2,34
C/050707N	51	1,95	360	0,28	590	0,17	42	2,40
C/060707J	39	2,60	260	0,38	910	0,11	32	3,09
C/060707N	57	1,77	370	0,27	1700	0,06	48	2,10
C/070707J	83	1,20	230	0,43	2000	0,05	60	1,68
C/070707N	57	1,76	360	0,28	1400	0,07	47	2,11
C/080707J	200	0,50	1600	0,06	12600	0,01	180	0,57
C/11+121207N	48	2,07	340	0,29	960	0,10	41	2,46
C/12+131207J	62	1,63	380	0,26	1200	0,08	51	1,97
C/131207N	82	1,22	770	0,13	1700	0,06	71	1,41
C/141207J	68	1,48	470	0,22	2700	0,04	57	1,74
C/141207N	92	1,09	360	0,28	800	0,13	67	1,50
C/151207J	75	1,34	380	0,26	1500	0,07	60	1,67
C/15+161207N	83	1,21	430	0,23	1400	0,07	66	1,51
C/16+171207J	61	1,63	430	0,23	1700	0,06	52	1,92
C/171207N	81	1,24	370	0,27	1600	0,06	64	1,57
C/181207J	77	1,31	500	0,20	2100	0,05	64	1,56
C/181207N	69	1,46	460	0,22	2000	0,05	58	1,73

campagne hivernale alors qu'elles contribuent en moyenne à 0,33 % \pm 0,07 % en été. L'écart est équivalent pour les fonctions nitros, 0,07 % en hiver et 0,09 % en été, mais les concentrations en fonctions nitros sont nettement plus variables au sein d'une même campagne. Elles varient entre 0,05 % et 0,17 % de l'OC lors de la campagne estivale et entre 0,05 % et 0,13 % de l'OC lors de la campagne hivernale. Les échantillons collectés à Lille restent largement moins concentrés en fonctions carboxyliques et carbonyles, excepté pour l'échantillon du 26 avril 2007 pour lequel les concentrations sont semblables à celles rencontrées lors des campagnes à Chamonix.

3.3. Discussion

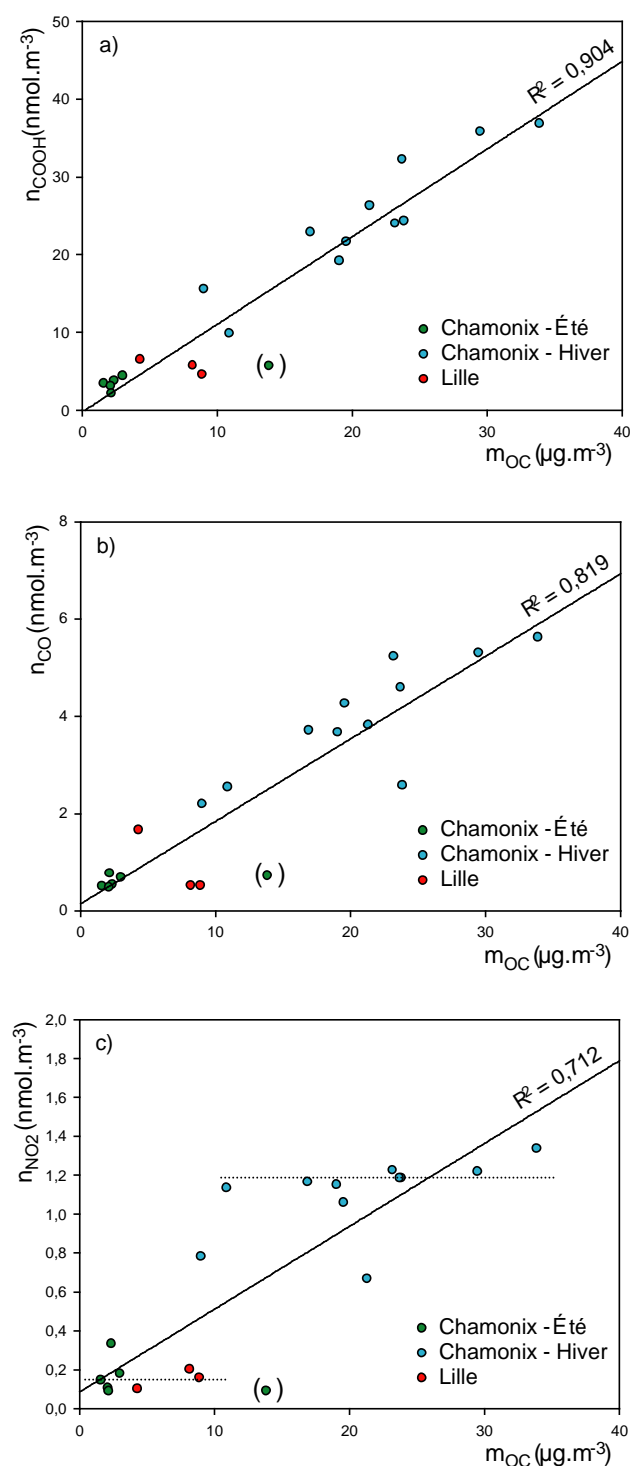


Figure III-1.11. Concentrations atmosphériques en fonctions a) carboxyliques, b) carbonyles et c) nitros, en fonction de la concentration atmosphérique d'OC. La valeur entre parenthèses est considérée comme aberrante car OC > PM.

Au total, 20 échantillons de POM atmosphérique ont été analysés par les 3 méthodes d'analyse fonctionnelle. C'est un nombre suffisant pour examiner les éventuelles relations directes entre concentrations en fonctions et paramètres environnementaux tels que l'OC, ou les concentrations en NO_x et O_3 . La série de 11 échantillons prélevés à Chamonix en hiver 2007 est potentiellement assez grande pour vérifier ce type de relations en introduisant la notion d'évolution temporelle.

La figure III-1.11 montre les très bonnes corrélations obtenues entre les concentrations atmosphériques en OC et en fonctions chimiques. Les coefficients de corrélation $R^2 = 0,904$ et $R^2 = 0,819$ des droites passant à proximité de l'origine (point 0,0) illustrent les dépendances linéaires entre les mesures d'OC et les concentrations en fonctions carboxyliques et carbonyles, respectivement. De plus, la corrélation entre fonctions oxygénées et OC semble indépendante du site ou de la période de prélèvement. En revanche, les points correspondants à chaque site ou à chaque période de prélèvement sont clairement isolés les uns des autres. Les points correspondants aux prélèvements estivaux à Chamonix sont très regroupés et sont toujours les plus proches de l'origine. Au contraire, les points correspondants aux prélèvements hivernaux à Chamonix sont plus dispersés et sont les plus éloignés de l'origine. Enfin, les 3 points des prélèvements de Lille sont situés entre les 2 campagnes de Chamonix.

Le cas de la fonction nitro se distingue des fonctions oxygénées. Même si $R^2 = 0,712$, la corrélation entre fonctions nitros et OC est beaucoup moins nette (figure III-1.11-c), notamment au sein des séries de prélèvements. En effet, à Chamonix en hiver, la concentration en fonction nitros est peu dépendante de la concentration en OC, excepté deux points pour lesquels la concentration en fonction nitros est inférieure à $0,8 \text{ nmol.m}^{-3}$. Une droite horizontale à $n_{\text{nitro}} = 1,2 \text{ nmol.m}^{-3}$ peut être tracée. En combinant les campagnes de Lille et de Chamonix en été, une droite horizontale à $n_{\text{nitro}} = 0,17 \text{ nmol.}\mu\text{g}_{\text{part}}^{-1}$ peut également être tracée (figure III-1.11-c). Au lieu d'une évolution linéaire de la concentration des fonctions chimiques en fonction de la concentration en OC, les niveaux de fonctionnalisation de la POM semblent dépendre davantage des sites ou des périodes de prélèvement. Les concentrations en fonctions nitros restent malgré tout nettement plus élevées dans l'aérosol collecté à Chamonix en hiver, où les plus fortes concentrations en OC ont été enregistrées.

L'étude de l'évolution temporelle des concentrations fonctionnelles par rapport aux concentrations en OC, en NO_x et en O_3 permet également de discuter de la cohérence des résultats obtenus. Les courbes retraçant ces évolutions sont présentées sur la figure III-1.12. Les concentrations en fonctions chimiques et en OC sont normalisées par rapport à la concentration en PM_{10} afin de limiter les effets de dynamiques atmosphériques. Les NO_x comme l' O_3 montrent des variations jour / nuit marquées mais restent à peu près constantes au cours du temps. L'OC présente des variations plus marquées, avec de fortes augmentations de sa concentration particulière la nuit du 13 décembre et les 3 derniers prélèvements (à partir du 17 décembre). Sur l'ensemble de la campagne de prélèvement, aucune variation significative des concentrations particulières en fonctions chimiques n'est observée, par conséquent aucune corrélation entre ces concentrations particulières et les autres paramètres atmosphériques n'a pu être directement établie.

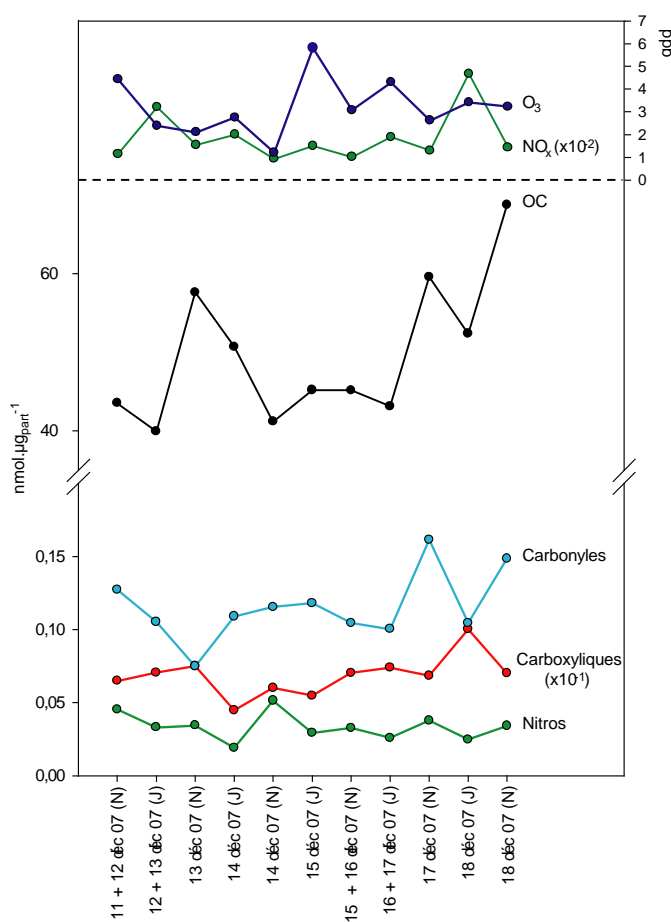


Figure III-1.12. Évolution des concentrations en fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros, en OC, et en oxydes d'azote (NO_x) et en ozone (O_3) au cours de la série de prélèvements de l'hiver 2007 à Chamonix.

4. Conclusion

Les mesures effectuées à EUPHORE montrent les limites des méthodes d'analyse fonctionnelle lorsque la matrice étudiée est dominée par une ou quelques classes de composés particulières. Les concentrations mesurées sont toutefois cohérentes avec une forte production d'acides carboxyliques par ozonolyse, et avec une production des trois fonctions chimiques en proportions plus proches par photooxydation. Ces résultats peuvent être comparés avec ce qui a été obtenu dans les autres types d'aérosols, même si une certaine prudence quant aux interprétations est souhaitable.

Les résultats présentés pour l'ensemble des échantillons d'aérosols atmosphériques et à l'émission paraissent réalistes. Ils sont cohérents avec ce qui pouvait être attendu compte tenu des recherches déjà effectuées dans ce domaine. Les fonctions oxygénées étudiées sont corrélées à la concentration d'OC quelque soit le site et la période de prélèvement des aérosols atmosphériques. Dans les aérosols primaires, la fonction nitro se distingue par des concentrations élevées par rapport aux autres fonctions, ce qui est en accord avec le fait que ces fonctions sont souvent associées aux processus de combustion à haute température. Ainsi, elles sont présentes en proportions significatives dans les poêles de chauffage, mais n'ont pas pu être détectées dans le feu ouvert et la charbonnière où les températures de combustion sont moindres. La fonction nitro semblerait plus associée aux sources d'émissions qu'à des processus de transformation de l'aérosol, ce qui serait confirmé par sa faible corrélation par rapport à la concentration d'OC dans les échantillons atmosphériques. Cette conclusion obtenue mériterait toutefois d'être confirmée sur un nombre d'échantillons et d'études beaucoup plus conséquent.

Quoiqu'il en soit, l'ensemble des résultats présentés pour l'étude des aérosols atmosphériques et à l'émission permettent et suggèrent une étude plus approfondie des relations potentielles entre les différentes variables de la composition chimique des aérosols étudiés ici et les mesures particulières. L'étude de ces relations pourrait par exemple fournir des perspectives intéressantes quant à l'étude des sources de l'aérosol et de la formation de SOA. D'autre part, la comparaison des résultats à l'émission et dans les aérosols atmosphériques pourraient renseigner sur l'origine de ces derniers.

CHAPITRE 2

PERSPECTIVES OFFERTES POUR L'ETUDE DE L'AEROSOL

Les analyses quantitatives réalisées pour les fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros ont montré une bonne cohérence avec des mesures réalisées par les autres techniques d'analyse fonctionnelle (articles A, B et C). De plus, certaines corrélations ont été observées entre les concentrations des fonctions chimiques et la nature des aérosols ou les paramètres atmosphériques. L'objectif sera ici d'étudier plus en détail les possibilités offertes par les méthodes analytiques développées.

Aujourd'hui, les principales interrogations sur l'aérosol concernent,

- sa composition chimique et les mécanismes réactionnels impliqués dans sa formation et son vieillissement,
- la détermination de ses sources, particulièrement en ce qui concerne la contribution des SOA.

Pour répondre à ces questions, différentes approches d'utilisation des méthodes d'analyse sont proposées et discutées. Ces travaux sont encore préliminaires mais permettent de définir plusieurs axes de recherche à explorer pour l'utilisation de l'analyse fonctionnelle dans une étude de la POM. Le nombre d'études conduites à ce jour avec ces méthodes d'analyse est cependant trop faible pour écarter ou valider définitivement une application particulière. Les interprétations effectuées devront par exemple être vérifiées sur des séries temporelles d'échantillons plus longues et mieux documentées, notamment en terme de composition de la POM, ou sur un nombre de sources d'émission ou de SOA plus important.

1. Composition des SOA produits en chambre de simulation

Les résultats présentés pour les échantillons produits en chambre de simulation fournissent une information quantitative sur le nombre de fonctions chimiques présentes dans la POM. Les spectres obtenus offrent également un profil apparent des ions détectés par les méthodes d'analyse fonctionnelle. Les aérosols formés en chambre de simulation ont, à priori, une composition chimique plus simple que les aérosols atmosphériques ou prélevés à l'émission. De plus, étant produits dans des conditions contrôlées de laboratoire, ils sont adaptés à l'étude des mécanismes réactionnels impliqués dans la formation de SOA ou dans le vieillissement des aérosols. D'après nos travaux, l'ozonolyse de VOC tels que l'indène produirait majoritairement des acides carboxyliques, même si les artefacts relevés (mélanges références relativement inadaptés, pertes lors de la préparation des échantillons) dans le chapitre précédent empêchent toute conclusion définitive. Par contre, les fonctions chimiques produites par photooxydation de composés tels que l'*o*-xylene seraient plus équilibrées entre fonctions carboxyliques et carbonyles. Les spectres ont été étudiés plus en détails afin d'apporter des réponses quant à la nature des molécules formées selon la fonction chimique analysée, et éventuellement sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Les spectres correspondant à l'analyse des fonctions nitros ne seront pas étudiés ici, car ils ne sont pas détectés lors de l'ozonolyse de l'indène et parce qu'ils ont été discutés dans le chapitre II-4 dans le cas de la photooxydation de l'*o*-xylene.

1.1. Acides carboxyliques et carbonyles

La figure III-2.1 présente les spectres obtenus lors de la détermination des fonctions carboxyliques par NL 32. Les spectres sont très différents selon le mode de production du

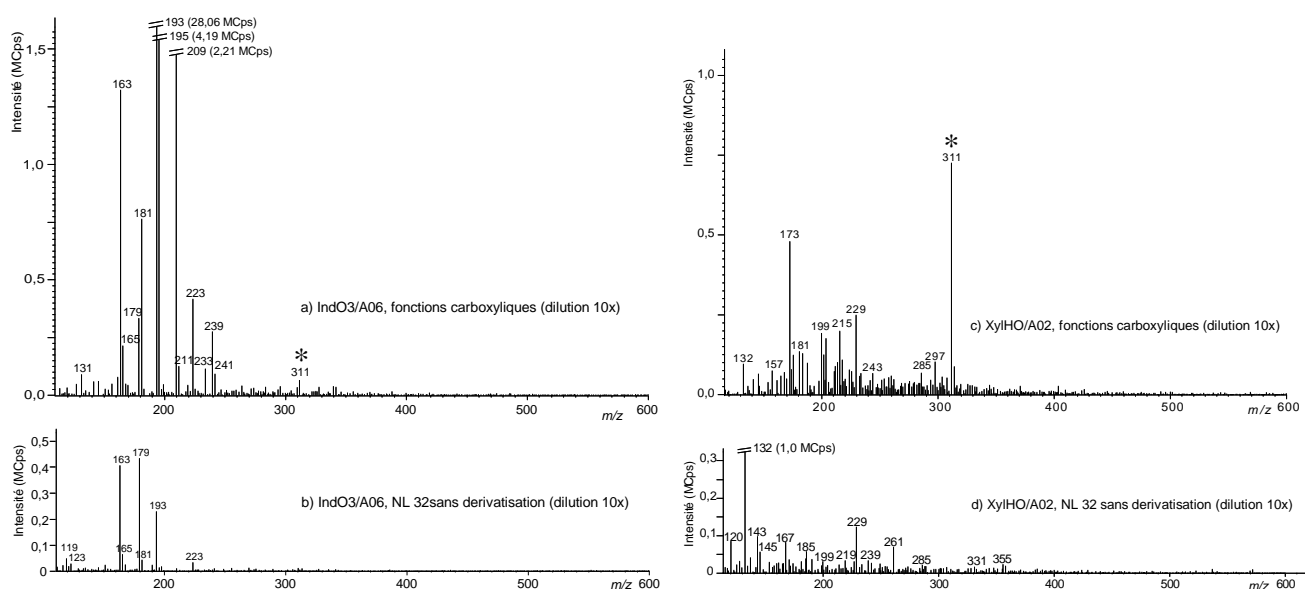


Figure III-2.1. Spectres obtenus par NL 32 pour l'ozonolyse de l'indène a) après dérivatisation (fonctions carboxyliques) et b) sans dérivatisation, et pour la photooxydation de l'*o*-xylene et c) après dérivatisation (fonctions carboxyliques) et d) sans dérivatisation. * L'ion à m/z 311 ne doit pas être pris en compte car il a été détecté dans les blancs de filtres.

SOA. Le spectre d'un échantillon obtenu par ozonolyse de l'indène est constitué d'une dizaine d'ions très majoritaires, de m/z compris entre 163 et 239. À l'inverse, un échantillon obtenu par photooxydation de l'*o*-xylène présente de nombreux ions d'intensités proches et distribués sur une large gamme de m/z (120 à 350 environ). Les spectres obtenus sans dérivation montrent des tendances similaires. Sans dérivation, les fragments observés proviennent de composés qui peuvent être des esters méthyliques, des composés comportant des fonctions méthoxy ($R-OCH_3$), des alcools à la suite d'un réarrangement et perdant un fragment CH_3OH , ou encore des adduits [composés + méthanol]⁺ formés durant l'ionisation. Cette dernière possibilité peut cependant être écartée puisqu'il a été montré (chapitres II-2, II-3 et II-4) que la formation d'adduits était très peu favorisée dans les conditions d'ionisation choisies.

Les spectres obtenus lors de l'analyse des fonctions carbonyles présentent des similitudes avec ceux obtenus pour les fonctions carboxyliques (figure III-2.2). Le spectre obtenu lors de l'expérience d'ozonolyse de l'indène est moins complexe que celui obtenu par photooxydation de l'*o*-xylène. Les fortes pertes observées lors de la préparation des échantillons (Annexe III-1.1), et la faible intensité des spectres pour l'*o*-xylène conduit toutefois à considérer ces résultats avec précaution. L'augmentation de la masse induite par la dérivation d'un monocarbylène est de 180 amu. Par conséquent, la masse des principaux ions détectés dans les deux expériences de formation de SOA est comprise entre 100 et 160 amu. Pour l'ozonolyse comme pour la photooxydation, un second groupe d'ions apparaît entre m/z 400 et m/z 510 (zones encadrées sur les spectres de la figure III-2.2). Ces ions sont particulièrement visibles lors de l'ozonolyse et peuvent provenir de deux types de composés, des dicarbylènes ou des composés monocarbylés de masses moléculaires comprises entre 220 et 330 g.mol⁻¹.

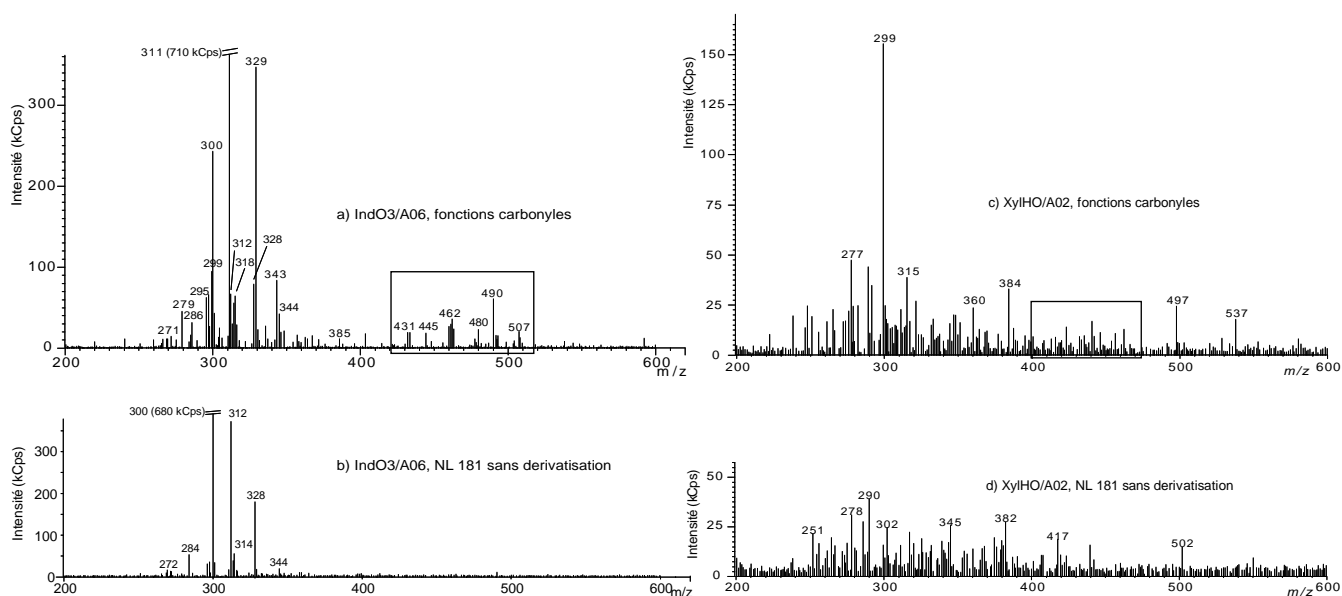


Figure III-2.2. Spectres obtenus par NL 181 pour l'ozonolyse de l'indène a) après dérivation (fonctions carbonyles) et b) sans dérivation dilués par un facteur 10, et pour la photooxydation de l'*o*-xylène et c) après dérivation (fonctions carbonyles) et d) sans dérivation non dilués.

Les dicarbonyles étant doublement dérivatisés, l'augmentation de la masse induite par la dérivatisation est de 360 amu. Les composés parents dicarbonylés auraient donc des masses comprises entre 40 et 150 g.mol⁻¹. Chacune de ces deux classes de composés carbonylés (dicarbonyles et monocarbonyles de MW comprises entre 220 et 330 g.mol⁻¹) peut être produite par l'ozonolyse de composés tels que l'indène (Chiappini 2006, Zheng 2007), mais un simple spectre en NL 181 ne permet pas de les distinguer.

1.2. Oligomères

Les spectres obtenus sans dérivation préalable de l'échantillon sont habituellement utilisés en tant que blancs d'analyse et l'intensité des fragments est soustraite au signal obtenu après dérivatisation. Toutefois, le spectre de la figure III-2.2-b correspondant à l'analyse par NL 181 de l'échantillon IndO3/A06 non dérivatisé est remarquable. En effet, une dizaine d'ions sont détectés avec une forte intensité. Ces ions, de m/z compris entre 270 et 350, perdent un fragment d'environ 181 amu, la résolution des filtres quadripolaires ne permettant pas une précision à moins d'1,5 amu près de la masse de ce fragment inconnu (Sections expérimentales des articles A, B et C). Ils sont observés uniquement dans la matrice issue de l'ozonolyse de l'indène. Il est donc peu probable qu'il s'agisse d'adduits formés dans la source d'ionisation, d'autant plus qu'un tel phénomène n'a pas non plus été observé lors d'analyses de mélanges référence. Ce spectre suggère plutôt la formation d'oligomères produits par l'ozonolyse de l'indène. Aussi, dans l'hypothèse de la formation d'oligomères, ces derniers auraient des masses molaires comprises entre 270 et 350 g.mol⁻¹, et seraient à priori constitués de 2 unités monomériques. Les spectres du même échantillon obtenus par NL 32 sans dérivatisation montrent aussi la présence d'ions perdant un fragment CH₃OH dans la même gamme de m/z (figure III-2.3). Suivant le même raisonnement que pour les analyses par NL 181 sans dérivatisation, ces ions proviendraient de composés oligomères comportant une fonction méthoxy, méthyl ester ou hydroxyle. Même si elle peut à nouveau être écartée dans les conditions d'ionisations utilisées (Chapitre II-2 et Article A), la présence potentielle de dimères formés dans la source et pouvant produire des ions aux mêmes m/z est facilement

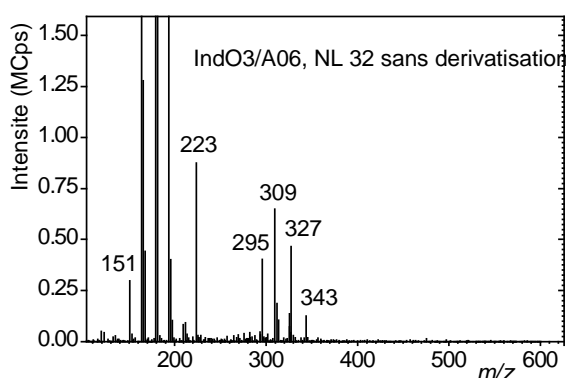


Figure III-2.3. Spectre de l'analyse par NL 32 sans dérivatisation de l'échantillon IndO3/A06, non dilué.

vérifiable. Ces dimères formés dans la source APCI produiraient des ions $[2M + 1]^+$, les ions monomères $[M + 1]^+$ étant le plus souvent également détectés. Sur les spectres de la figure III-2.3, aucune relation entre un ion $[M + 1]^+$ et un ion $[2M + 1]^+$ ne peut être établie, excepté pour m/z 327 = 2*163 + 1, l'ion m/z 163 étant l'un des 3 ion majoritaires dans cet échantillon (figure III-2.1-b). Par conséquent, l'hypothèse de la production d'oligomères, comportant 2 unités monomériques, par ozonolyse de l'indène paraît vraisemblable.

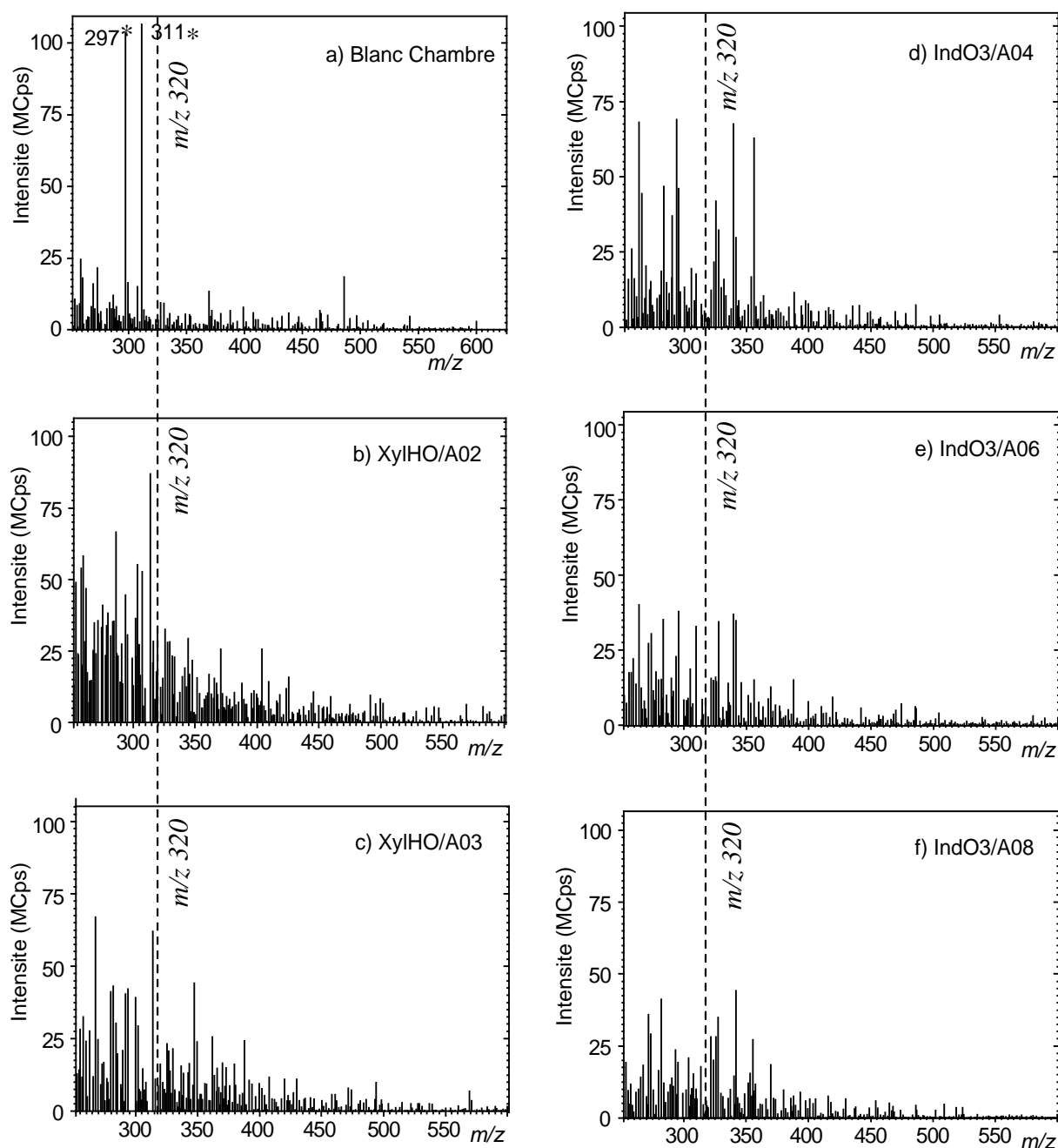


Figure III-2.4. Spectres (m/z 250 à m/z 600) de l'analyse des fonctions carboxyliques pour a) un blanc de la chambre de simulation, les échantillons b) XylHO/A02 et c) XylHO/A03 non dilués, et les échantillons d) IndO3/A04, e) IndO3/A06 et f) IndO3/A08, dilués par un facteur 10. * Les ions m/z 311 et 297 proviennent des filtres et ont été systématiquement supprimés des autres spectres présentés pour une meilleure lisibilité.

D'autre part, les analyses des fonctions acides (NL 32 après dérivatisation par BF_3 / méthanol) dans les échantillons d'ozonolyse de l'indène (IndO3/A) et de photooxydation de l'*o*-xylène (XylHO/A) révèlent un nombre important d'ions au-delà de m/z 250 (figure III-2.4). Par comparaison, l'analyse d'un blanc correspondant collecté avant l'introduction des réactifs dans la chambre de simulation ne montre pratiquement aucun ion dans cette région (figure III-2.4-a). Ces ions présents sur les spectres des acides carboxyliques peuvent être

attribuables à des oligomères, la formation de dimères lors de l'ionisation APCI étant considérée comme négligeable. Plusieurs prélèvements successifs ont été effectués lors des expériences d'ozonolyse de l'indène et de photooxydation de l'*o*-xylène, et les évolutions temporelles de ces ions peuvent être étudiées. Les ions de m/z supérieurs à 250 apparaissent très tôt dans l'évolution des réactions, dès les premiers filtres collectés (figure III-2.4-b et III-2.4-d pour les expériences XylHO/A et IndO3/A, respectivement), suggérant une formation rapide de ces oligomères. De plus, deux massifs relativement distincts sont observés, avant et après m/z 320, excepté dans l'échantillon XylHO/A02. L'intensité des pics constituant le massif de masses supérieures à m/z 320 a tendance à augmenter avec le temps dans les deux expériences. Les concentrations correspondantes ne peuvent malheureusement pas être calculées par les méthodes mises au point. Cependant, l'évolution des intensités de ces 2 massifs de pics associée à l'avancement de la réaction peut être normalisée par rapport à la masse d'OC. Elle passe de 2900 à 4500 MCps. $\mu\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ pour l'expérience XylHO/A, et de 306 à 453 MCps. $\mu\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ (dilution 10x) pour l'expérience IndO3/A. Les intensités des ions du massif dont les masses sont comprises entre m/z 250 et m/z 320 augmente également dans les deux expériences, mais dans une moindre mesure. Elle passe de 4500 à 6200 MCps. $\mu\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ dans l'expérience XylHO/A, et de 350 à 430 MCps. $\mu\text{g}_{\text{OC}}^{-1}$ (dilution 10x) dans l'expérience IndO3/A.

1.3. Conclusions

D'une manière générale, les spectres des échantillons collectés au cours de l'ozonolyse de l'indène suggèrent la production d'un nombre restreint de composés. En revanche, la photooxydation de l'*o*-xylène semble conduire à la formation d'un plus grand nombre de composés. Ces résultats sont en accord avec les études réalisées précédemment (Forstner 1997, Hamilton 2005). L'ozone réagit presque exclusivement sur les doubles liaisons de type alcène, peu ou pas impliquées dans des phénomènes de mésomérie, en formant un ozonide. Cet ozonide est rapidement décomposé en un biradical de Criegee, entraînant l'ouverture de la double liaison du cycle à 5 atomes de carbone de l'indène (figure III-1.2 dans le chapitre III-1). La décomposition de ce biradical aboutit à la formation de composés bi-fonctionnalisés en position ortho sur le cycle aromatique, comme par exemple l'acide phtalique. Par opposition, les radicaux OH formés par photooxydation, pourront à priori attaquer toutes les liaisons C-H de l'*o*-xylène, incluant celles du cycle aromatique. Cette plus grande diversité dans les possibilités réactionnelles aboutit à la formation d'un plus grand nombre de composés, d'autant que l'ouverture du cycle aromatique est ici hautement probable (Forstner 1997, Hamilton 2005).

Ces dernières années, l'implication des réactions de polymérisation dans la formation des SOA a fait l'objet d'un nombre croissant de recherches (Kalberer 2004, Gross 2006). Les spectres d'analyses des fonctions carboxyliques et carbonyles contiennent des ions de m/z importants, suggérant la présence d'oligomères. Les ions détectés entre m/z 270 et 350 avec

une forte intensité dans les mêmes échantillons avant dérivatisation renforcent cette hypothèse.

2. Discrimination des sources d'émission

2.1. Fonctionnalisation de la POM

De nombreuses techniques telles que les modèles CMB, la déconvolution des spectres de masse obtenus par AMS ou l'étude des rapports EC / OC ont été développées afin d'identifier les sources d'aérosol atmosphérique (voir chapitre I-2). Aucune des méthodes actuellement disponibles ne donne entière satisfaction et un croisement des informations obtenues par chacune d'elles est souvent nécessaire pour approcher la grande variabilité et la complexité de la POM. Les taux de fonctionnalisation de la POM atmosphérique, déterminés à partir des analyses fonctionnelles, pourraient ainsi compléter l'arsenal de ces techniques et contribuer utilement à l'identification des sources.

Normalisation par rapport à OC

Normaliser les concentrations mesurées en fonctions chimiques par rapport à la concentration molaire d'OC conduit à la notion de fonctionnalisation de l'OC, soit au nombre de carbones organiques portant la fonction chimique considérée. Ne disposant pas de mesures d'OC pour les aérosols émis par combustion de bois, cette normalisation n'a pas été possible pour cette catégorie de source d'émission. La normalisation par rapport à la concentration en OC permet aussi de s'affranchir des variations de concentrations liées à la dynamique atmosphérique, et ce type de normalisation est très couramment utilisé dans l'étude des aérosols. Les contributions des fonctions carboxyliques et nitros à l'OC par rapport aux contributions des fonctions carbonyles à l'OC ont été reportées dans la figure III-2.5, pour les aérosols atmosphériques, les mesures réalisées en tunnel, et les SOA produits par photooxydation de l'*o*-xylène et ozonolyse de l'indène. La représentation des contributions à l'OC des fonctions carboxyliques par rapport à celles des fonctions nitros n'est pas présentée car elle est très similaire à la figure III-2.5-a. À l'aide des représentations graphiques de la figure III-2.5, il est possible de vérifier que les sources sont isolées les unes des autres dans un domaine du plan qui leur est propre. Les contributions des différentes fonctions à l'OC pour les trois sources d'émission représentées sont très nettement séparées sur les deux représentations de la figure III-2.5. La source d'émission liée au trafic routier est très enrichie en fonctions nitros par rapport aux fonctions carbonyles (figure III-2.5-b). Le SOA produit par photooxydation de l'*o*-xylène montre une contribution 2 fois plus importante des fonctions carboxyliques que des fonctions carbonyles (figure III-2.5-a), tandis que le SOA produit par ozonolyse de l'indène est particulièrement riche en fonctions carboxyliques comparé aux fonctions carbonyles et nitros (figure III-2.5-a et -b). La contribution en fonctions carboxyliques est probablement surestimée compte tenu de la faible complexité des échantillons d'ozonolyse mais les résultats obtenus par Chiappini (Chiappini 2006) et Zheng (Zheng 2007) confirment la grande abondance des fonctions carboxyliques dans cet aérosol.

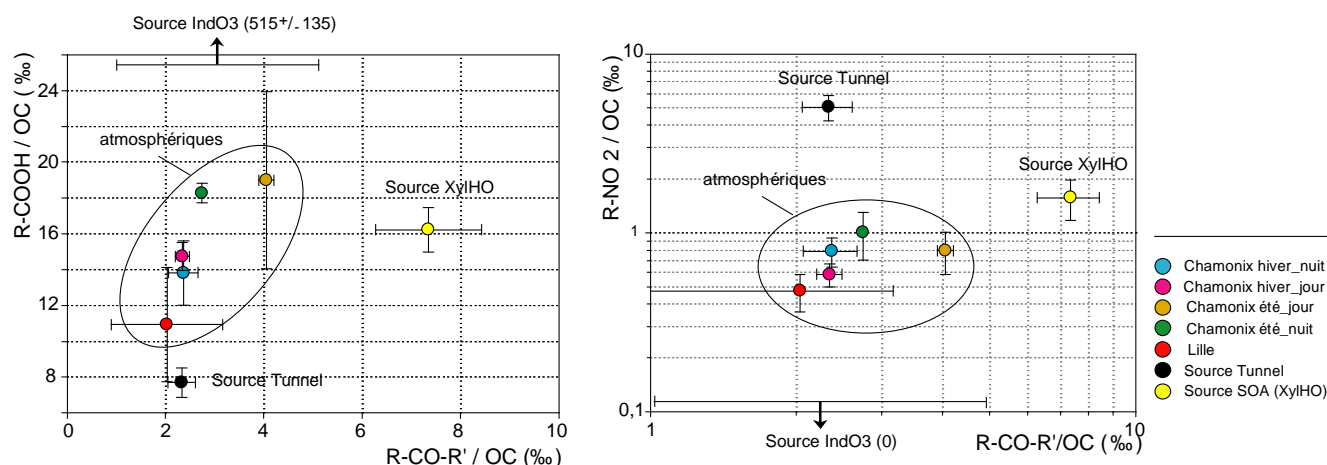


Figure III-2.5. a) Taux de fonctionnalisation de l'OC (en ‰) en fonctions carboxyliques par rapport à la fonctionnalisation de l'OC en fonctions carbonyles (échelle décimale) et b) en fonctions nitros par rapport aux fonctions carbonyles (échelle logarithmique). Les points représentent les moyennes pour chaque aérosol (N = 3 pour Lille-zone urbaine et Chamonix péri-urbain été nuit et jour, N = 4 pour le tunnel, XylHO et IndO3, N = 5 pour Chamonix péri-urbain hiver jour, et N = 6 pour Chamonix hiver nuit). Les barres d'erreurs représentent les écarts-types pour la fonction chimique considérée.

Les résultats obtenus pour les aérosols atmosphériques sont situés à l'intérieur du triangle formé par les 3 sources prises en compte. Ils sont cependant proches des sources XylHO et tunnel, et plus éloignés de la source IndO3. Les aérosols atmosphériques sont proches les uns des autres et ont donc des contributions à peu près équivalentes pour les 3 fonctions chimiques analysées. Seule la forte contribution des fonctions carbonyles pour l'aérosol diurne estival collecté à Chamonix permet de le distinguer des autres et de lui attribuer une plus forte influence des SOA formés par photooxydation de VOC d'origine anthropique tel que l'*o*-xylene.

Normalisation par rapport à la fonction carboxylique

Afin d'intégrer dans notre étude la source d'aérosols liée à la combustion de bois pour laquelle nous ne disposons pas de mesures d'OC, les concentrations en fonctions nitros et carbonyles ont été normalisées par rapport aux concentrations en fonctions carboxyliques (figure III.2.6). À l'aide de ces rapports [nitros / carboxyliques] et [carbonyles / carboxyliques], il apparaît que les aérosols issus de la combustion du bois sont riches en fonctions carboxyliques comparé aux sources Tunnel et XylHO. Le point correspondant à la combustion de bois est aussi très proche de ceux des aérosols atmosphériques. Les droites reliant les points combustion de bois – tunnel ; combustion de bois – SOA(XylHO) et tunnel - SOA(XylHO) peuvent être décrites par les équations suivantes :

$$S_{\text{tunnel}} = a \cdot S_{\text{bois}} + b \quad (2)$$

$$S_{\text{tunnel}} = a' \cdot S_{\text{XylHO}} + b' \quad (3)$$

$$S_{\text{bois}} = a'' \cdot S_{\text{XylHO}} + b'' \quad (4)$$

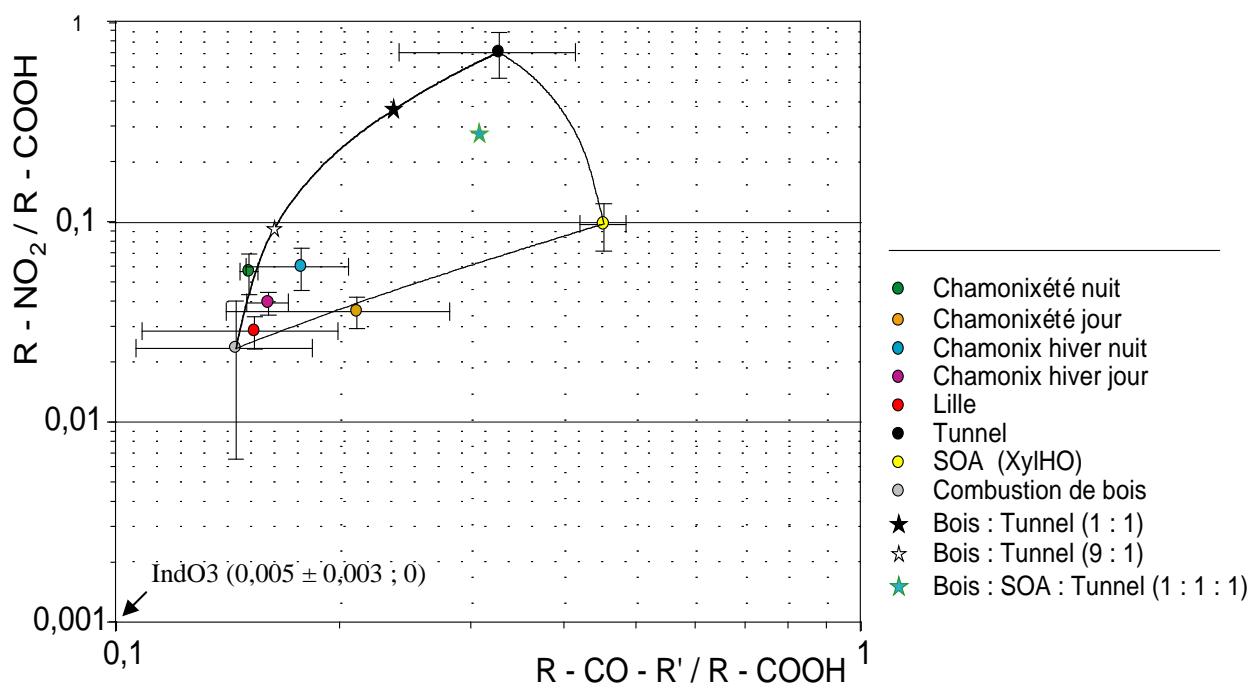


Figure III-2.6. Concentrations en fonctions nitros normalisées aux concentrations en fonctions carboxyliques en fonction des concentrations en fonctions carbonyles normalisées aux concentrations en fonctions carboxyliques pour les différents types d'échantillons (échelle logarithmique). Les points représentent les moyennes pour chaque aérosol ($N = 3$ pour Lille-zone urbaine et Chamonix péri-urbain été nuit et jour, $N = 4$ pour le tunnel, XylHO et IndO3, $N = 5$ pour Chamonix péri-urbain hiver jour, et $N = 6$ pour Chamonix hiver nuit et la source combustion de bois). Les barres d'erreurs représentent les écarts-types pour la fonction chimique considérée.

où, S_{tunnel} , S_{bois} et S_{XylHO} sont les contributions des sources correspondantes dans un aérosol ambiant et, a , a' et a'' , et b , b' et b'' , sont des constantes. Il est intéressant de constater que tous les échantillons d'aérosols atmosphériques sont à nouveau inclus dans triangle formé par ces droites. Les points représentés par des étoiles correspondent à des valeurs fixées pour S_{tunnel} , S_{bois} et S_{XylHO} . Par exemple, l'étoile noire pleine correspond à des valeurs $S_{\text{tunnel}} = 0,5$; $S_{\text{bois}} = 0,5$; $S_{\text{XylHO}} = 0$, signifiant qu'un aérosol atmosphérique possédant des contributions relatives en fonctions chimiques correspondant à ce point, aurait des origines à 50 % de source tunnel, à 50 % de source combustion de bois, et aucune contribution de la source XylHO. En utilisant cette combinaison linéaire pour déterminer la contribution des sources (feux de bois, automobile, aérosol secondaire) pour les aérosols atmosphériques, la combustion de bois est systématiquement pour plus de 90 % à l'origine des aérosols étudiés. De plus, elle serait plus importante dans les aérosols collectés à Lille qu'à Chamonix. En première approche ces résultats sont cohérents avec de fortes concentrations en traceurs de combustion de bois retrouvées à Lille et à Chamonix en hiver (résultats encore non publiés), mais l'ampleur de la contribution de cette source comparée aux autres est surprenante. En effet, pour les échantillons collectés en été, la contribution du feu de bois à la production d'aérosol est équivalente à celle qui est observée sur les échantillons hivernaux alors que cette source possède un caractère saisonnier marqué. Outre une contribution importante de la

combustion de bois, l'aérosol atmosphérique est caractérisé par une forte contribution des fonctions carboxyliques puisque les rapports $R\text{-NO}_2 / R\text{-COOH}$ et $R\text{-CO-R}' / R\text{-COOH}$ sont faibles. Une fraction significative de l'aérosol ambiant devrait donc être issue d'une source (primaire ou secondaire) riche en acides carboxyliques. Cette source pourrait être l'ozonolyse, représentée dans nos expériences par l'ozonolyse de l'indène (IndO3) qui est proche de l'origine sur la figure III-2.6. Ainsi il est probable que d'autres SOA, comme par exemple ceux formé par ozonolyse de l' α -pinene, contribuent significativement à l'aérosol collecté l'été à Chamonix. Enfin, les contributions en carbonyles, approximativement équivalentes pour tous les échantillons d'aérosols atmosphériques, ne permettent pas de différencier l'origine des aérosols. En revanche, la plus grande dispersion des aérosols selon l'axe $R\text{-NO}_2 / R\text{-COOH}$ confirme que la fonction nitro serait potentiellement un bon indicateur pour différencier les sources.

La fonctionnalisation des SOA (IndO3 et XylHO) normalisée par rapport à la concentration en fonctions carboxyliques, montre une variabilité extrêmement importante selon le type de SOA. Par conséquent, l'étude d'un plus grand nombre de SOA par analyse fonctionnelle devrait fournir de plus amples informations sur la distribution des points SOA sur ce type de représentation. L'étude d'un plus grand nombre de sources d'émissions d'aérosols doit également être envisagée afin d'essayer d'affiner cette représentation graphique, et d'obtenir une meilleure fiabilité sur l'attribution des sources. Certaines observations peuvent toutefois être effectuées. Les aérosols collectés à Lille et à Chamonix en hiver semblent avoir des contributions équivalentes de la source véhiculaire et de la source XylHO. L'aérosol de Chamonix en hiver fait également apparaître une légère différenciation jour / nuit, avec une fonctionnalisation en fonctions carboxyliques plus importante le jour que la nuit. Cette observation est cohérente avec des conditions d'oxydation atmosphériques plus favorables en période diurne. L'aérosol estival de Chamonix présente également une discrimination jour / nuit, mais celle-ci n'est pas imputable aux fonctions carboxyliques. En effet, de jour l'aérosol est enrichi en fonctions carbonyles se rapprochant de l'empreinte de la source secondaire de type XylHO, alors que la nuit la contribution des fonctions nitros augmente pour se rapprocher de l'empreinte caractéristique de la source véhiculaire. Cependant, l'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons serait nécessaire pour montrer une réelle différenciation jour / nuit dans les deux cas (hiver et été à Chamonix). Ces résultats montrent toutefois l'applicabilité de la méthodologie développée et l'intérêt de l'approche fonctionnelle, même si sur ce type de représentation il apparaît difficile de distinguer la signature de la source combustion de bois de l'empreinte d'autres sources (ou processus) caractérisées par une forte abondance en fonctions carboxyliques.

Le nombre de sources d'aérosols est très important, et seul un petit nombre a été étudié ici. Le nombre d'échantillons atmosphériques analysés est également trop restreint (20 échantillons tous sites confondus) pour déterminer des contributions relatives de sources. Certaines tendances semblent toutefois pouvoir se dégager et pourraient contribuer à discriminer les sources d'aérosols, même si les différences entre les échantillons

atmosphériques semblent faibles. L'analyse d'un plus grand nombre d'échantillons atmosphériques permettant une étude statistique des résultats et l'analyse d'échantillons issus d'un plus grand nombre de sources, SOA notamment, permettrait de confirmer l'apport de l'analyse fonctionnelle dans ce domaine de la chimie atmosphérique.

2.2. Profils apparents

L'analyse fonctionnelle donne également accès aux spectres de masse des ions ayant perdu le fragment neutre étudié. L'analyse étant réalisée sans l'aide des techniques chromatographiques, les spectres de masse obtenus montrent simultanément tous les ions ayant perdu le fragment neutre ou produisant l'ion fils sélectionné pour l'analyse. Ces spectres peuvent être assimilés à un profil apparent des ions portant la fonction chimique recherchée. Ces profils dépendent des conditions d'analyse, qui sont

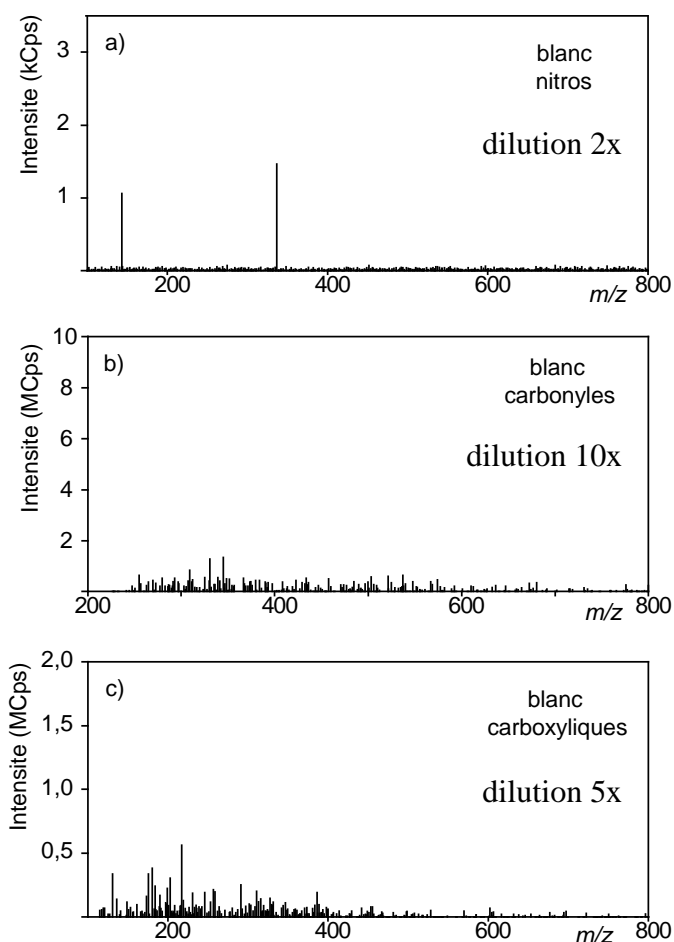


Figure III-2.7. Spectres obtenus pour l'analyse de filtres blancs (déposés sur le collecteur puis retirés sans air pompé au travers) par a) PAR 46, b) NL 181 après dérivatisation et c) par NL 32 après dérivatisation.

identiques pour toutes les analyses d'une même fonction. Par conséquent, les spectres obtenus pour une fonction donnée peuvent être comparés selon de la nature des échantillons considérés. Ce type de comparaison a déjà été effectué sur les SOA XylHO/A et IndO3/A, pour les fonctions nitros (Article C), carboxyliques (figures III-2.1 et III-2.4) et carbonyles (figure III-2.2). Il pourrait être intéressant d'étudier les profils apparents des différents échantillons (sources et ambiants) en termes de capacité à identifier les sources d'aérosol. À titre de référence, des spectres obtenus pour l'analyse des blancs de filtres sont présentés sur la figure III-2.7 pour les trois fonctions étudiées.

Fonctions nitros

L'étude des fonctions nitros semble prometteuse pour la recherche des sources d'émission. Des spectres caractéristiques des émissions par combustion de bois et par le trafic routier sont présentés sur la figure III-2.8. Ces deux spectres présentent quelques différences notables. La totalité des ions produits par combustion de bois sont inclus dans la gamme de masses

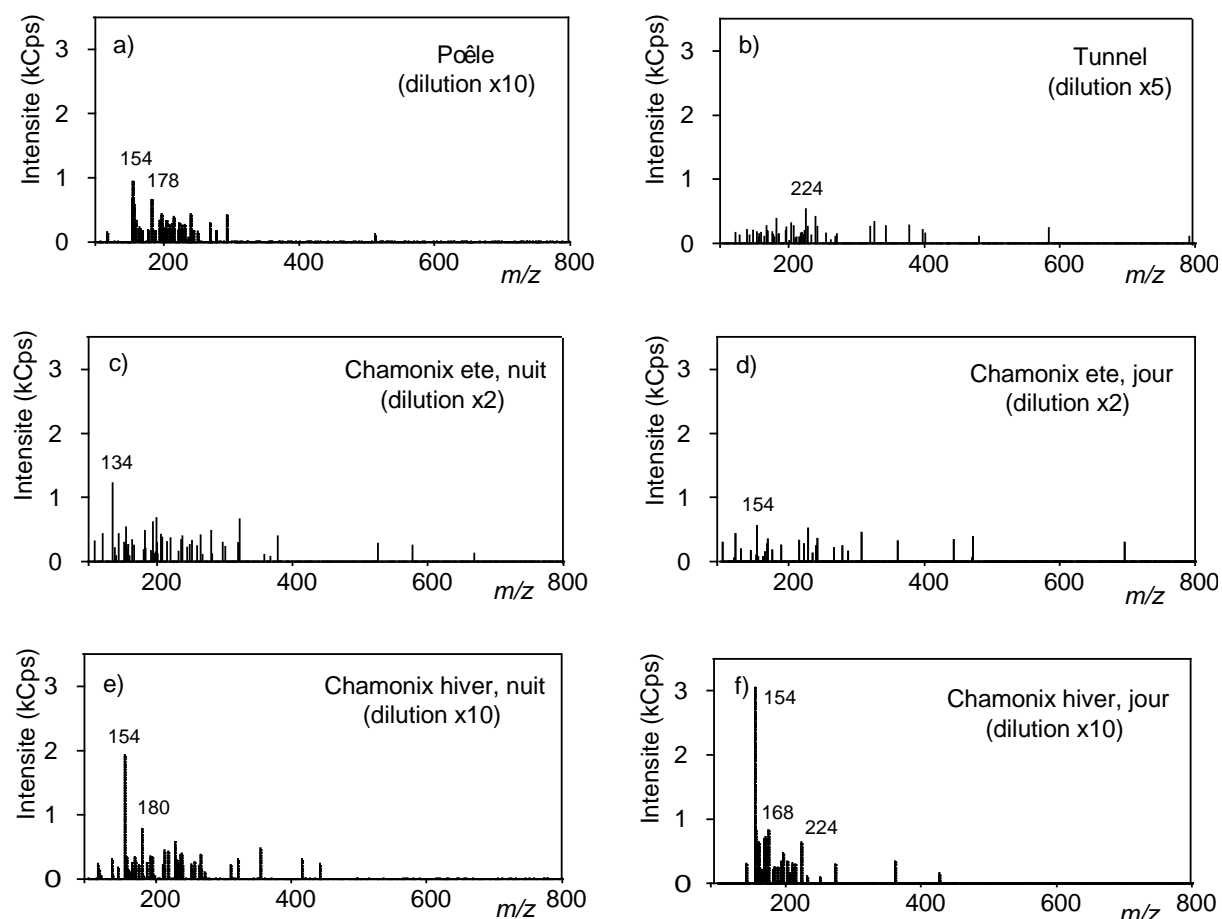


Figure III-2.8. Spectres obtenus pour l'analyse par PAR 46 (fonctions nitros) des échantillons a) P-HR/régime réduit, b) TU25C1, c) C/050707N, d) C/060707J, e) C/131207N, et f) C/16+171207J.

comprise entre m/z 150 et m/z 300, avec pour ion majoritaire l'ion m/z 154 (figure III-2.8-a). La source tunnel fournit des ions possédant des masses allant de m/z 120 à jusqu'à des masses supérieures à m/z 400 (figure III-2.8-b). La comparaison de ces deux spectres de référence avec les spectres obtenus à Chamonix en hiver et en été montre des similitudes entre : 1/ la campagne hivernale et la combustion de bois, et 2/ la campagne estivale et la source tunnel. En effet, les gammes de masses observées en été correspondent à celles observées dans le tunnel pour 5 des 6 échantillons collectés dans cette zone source ce qui suppose une influence minimale (voir nulle) de la source "combustion de bois" dans ces aérosols. Cette conclusion est en contradiction avec ce qui avait été suggéré, en première approche, dans les représentations des figures III-2.5 et III-2.6 (figure III-2.8-c et III-2.8-d). Les spectres de la campagne hivernale présentent des gammes de masse très restreintes, correspondant à celles observées pour la combustion de bois dans 9 échantillons sur 11 (figure III-2.8-e et III-2.8-f). L'ion m/z 154 est aussi nettement majoritaire dans 8 échantillons sur 11 à Chamonix en hiver, dans des proportions qui dépassent souvent largement celles observées dans les spectres de source combustion de bois. Quoiqu'il en soit, l'étude des spectres apparents de la fonction nitro permet de montrer qualitativement l'influence de la combustion du bois sur les aérosols hivernaux collectés à Chamonix. La comparaison entre les spectres de Chamonix en été et la

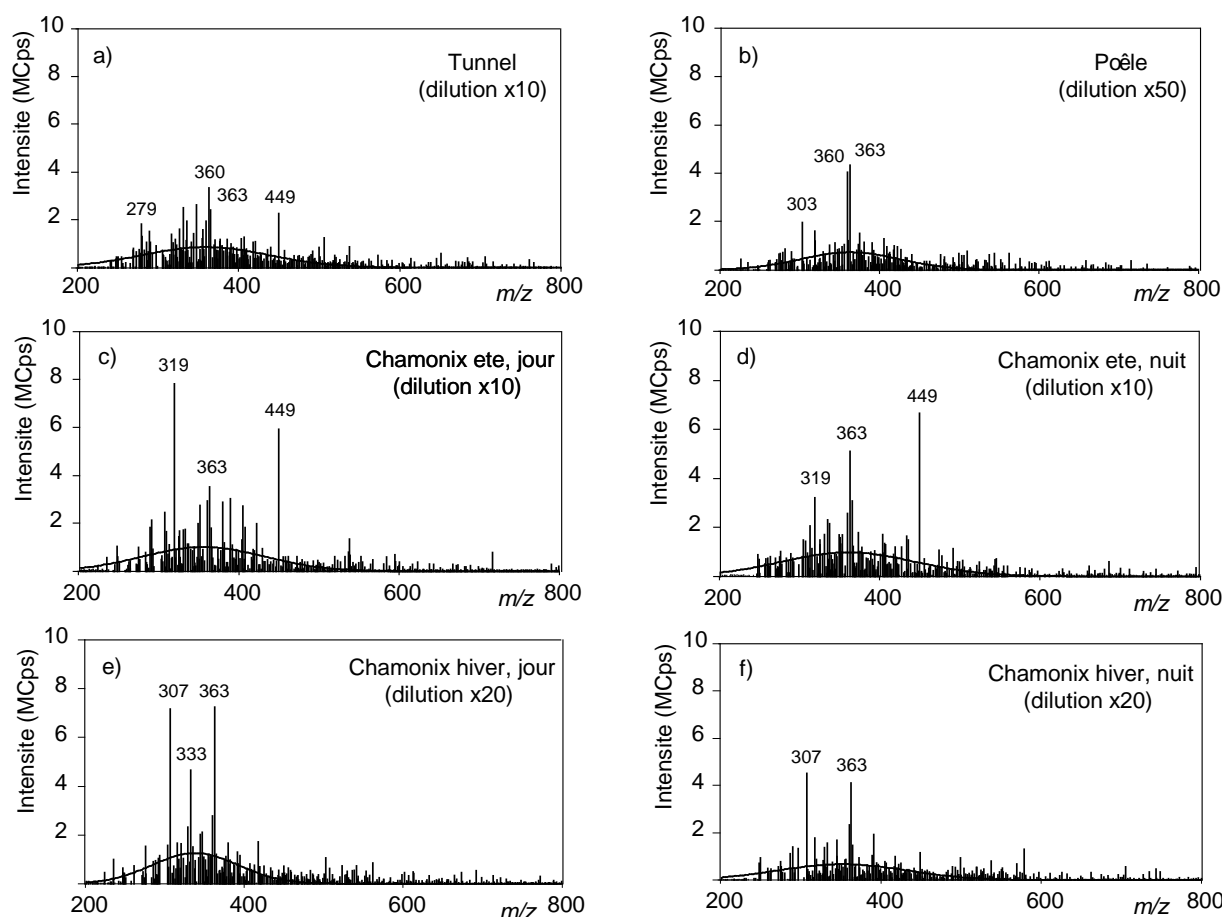


Figure III-2.9. Spectres obtenus pour l'analyse par NL 181 après dérivatisation (fonctions carbonyles) des échantillons a) P-HR/régime réduit, b) TU25C1, c) C/070707N, d) C/070707J, e) C/131207N, et f) C/16+171207J.

source tunnel ne permet en revanche pas de réels rapprochements. Enfin, aucune différenciation significative n'a pu être observée entre les spectres nocturnes et diurnes.

Carbonyles

La variabilité jour / nuit à Chamonix en période estivale semble être plus prononcée pour les concentrations en fonctions carbonyles que pour les concentrations en fonctions nitros (figure III-2.9). Les figures III-2.9-c et III-2.9-d présentent des spectres d'échantillons diurnes et nocturnes, et montrent que ces différences en termes de concentrations ne se visualisent pas sur les spectres de masse. Globalement, ces spectres sont beaucoup plus complexes que ceux observés pour la fonction nitro. Quelque soit le type d'échantillon (sources et ambiants), les spectres de masse sont très similaires. Leur principale différence est liée à l'intensité des ions dans le domaine de masse compris entre m/z 300 et m/z 400. Cette dernière ne peut cependant pas être considérée comme réellement significative. Les fragments m/z 360 et m/z 363 sont abondamment présents dans les deux sources étudiées (tunnel et combustion de bois). Ces ions sont également présents dans les échantillons atmosphériques. La principale différence est observée pour l'ion m/z 449, présent dans l'aérosol véhiculaire et absent de l'aérosol émis par les sources de combustion de bois. Cet ion est abondamment présent dans les échantillons

collectés à Chamonix en été, confirmant l'influence de la source véhiculaire l'été. À l'opposé, il est absent des spectres de masse de l'aérosol hivernal, où l'influence de la combustion du bois est très probablement dominante.

Acides carboxyliques

Les profils obtenus pour l'analyse des acides carboxyliques sont également proches, quelque soit la source d'émission ou l'aérosol atmosphérique considéré. Leur complexité, encore plus prononcée que celle observée pour les carbonyles, témoigne de la très grande diversité des composés portant des fonctions carboxyliques. Dans ces conditions, il est très délicat de différencier les profils selon leur origine (source ou aérosol ambiant) (figure III-2.10-a à -d). Comme pour l'étude d'attribution des sources par contributions relatives en fonctions chimiques (paragraphe 2.1 dans ce chapitre), les profils apparents des fonctions carboxyliques n'apparaissent pas comme un critère permettant de discriminer les sources des aérosols.

Macromolécules

L'analyse des acides carboxyliques montre qu'une fraction importante des ions détectés dépasse m/z 300, et de nombreux ions sont détectés jusqu'à m/z 600 à Chamonix en hiver et même m/z 700 en été. L'analyse fonctionnelle par MS/MS pourrait donc éventuellement distinguer les principales fonctions chimiques présentes sur les macromolécules, suspectées de constituer une fraction importante des aérosols. La nature acide de ces composés est d'ailleurs utilisée pour séparer certaines fractions de l'aérosol (Decesari 2000, Graber 2006).

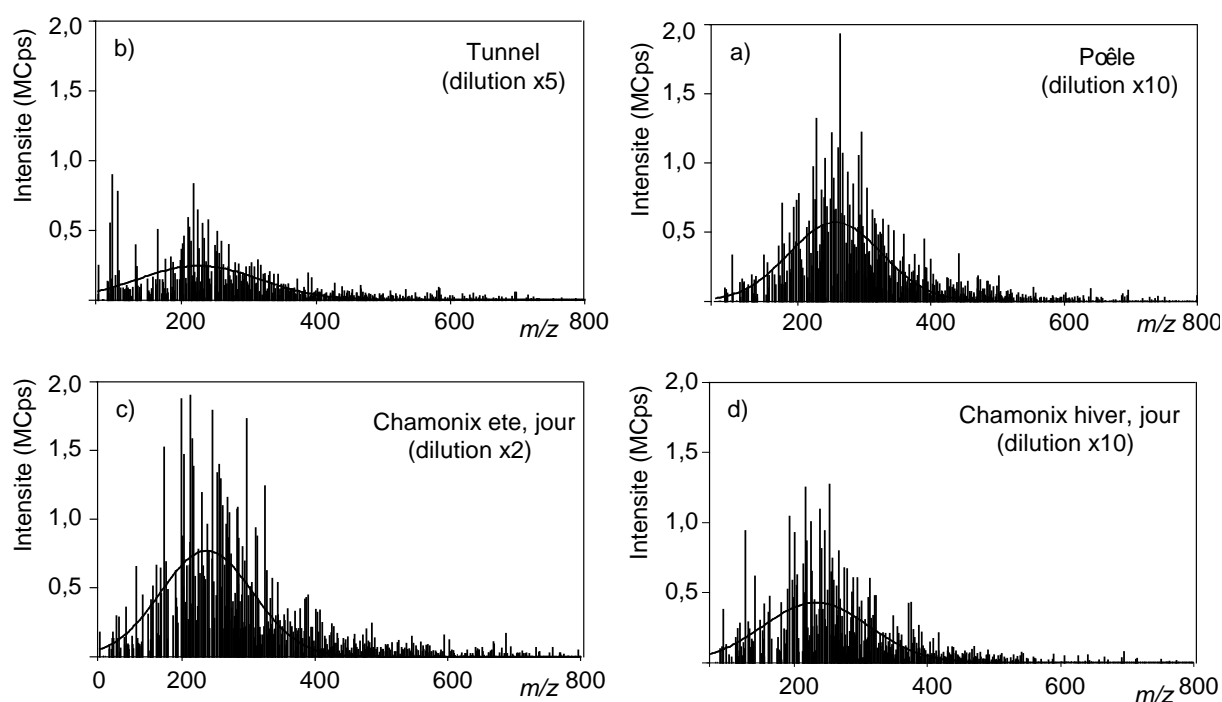


Figure III-2.10. Spectres obtenus pour l'analyse par NL 32 après dérivatisation (fonctions carboxyliques) des échantillons a) P-HR/régime nominal, b) TU25C1, c) C/080707J, d) C/181207J.

Parmi les trois fonctions chimiques analysées, les fonctions nitros semblent absentes de ces macromolécules, ou à des niveaux inférieurs aux limites de détection de la méthode. Les spectres correspondant aux fonctions carbonyles présentent de nombreux ions jusqu'à m/z 600, et fréquemment des ions jusqu'à m/z 700. En raison du mode de dérivation utilisé, une masse de 180 amu (360 amu pour un dicarbylone) doit cependant être soustraite à ces valeurs pour retrouver la masse des composés carbonylés initiaux. Sans correction de l'efficacité de transmission des quadripôles, qui dépend étroitement de la masse des ions, il est cependant difficile de comparer cette fraction des ions ($m/z > 300$) à celle des plus petites molécules ($m/z < 300$). Par contre il est possible d'étudier l'évolution de chacune de ces fractions au sein d'un jeu de données. Au cours de cette étude, aucune alternance jour / nuit ou autre évolution temporelle n'a cependant pu être établie, quelque soit la fonction chimique considérée.

3. SOA et vieillissement de l'aérosol atmosphérique

3.1. Introduction bibliographique

Peu d'approches expérimentales permettent de distinguer la fraction primaire de la fraction secondaire de l'aérosol organique atmosphérique. Cette distinction constitue pourtant l'un des principaux défis de l'étude de l'aérosol, particulièrement en termes de modélisation et donc de prévision. À l'exception des récents développements de déconvolutions spectrales des données AMS (Aérosol Mass Spectrometer) (Zheng 2005, Robinson 2007), deux approches sont généralement utilisées pour répondre à ce besoin.

La première consiste en l'étude statistique de marqueurs organiques, appelés traceurs. Ces composés sont en général issus d'émissions primaires. Le principe de cette technique consiste à quantifier à l'aide de modèles statistiques inverses comme le CMB (Chemical Mass Balance) ou le PMF (Positive Matrix Factorisation), les contributions relatives des principales sources à l'aérosol atmosphérique collecté sur un site particulier. Du fait de l'absence de traceurs spécifiques de la fraction secondaire, ces études de sources portent généralement sur les sources primaires en ce qui concerne la POM. La fraction secondaire d'OC est alors estimée par différence entre l'OC mesuré et l'OC primaire calculé par ces modélisations statistiques. Bien que satisfaisante, cette approche nécessite néanmoins le déploiement de méthodes analytiques lourdes, soit en termes de nombre composés organiques à quantifier sur un même échantillon pour les approches de type CMB, soit par l'analyse de longues séries temporelles pour les approches de type PMF.

La seconde approche est basée sur le calcul d'une fraction primaire d'OC en utilisant la concentration atmosphérique en EC comme unique traceur des émissions primaires induites par les processus de combustion. Cette méthode permet d'estimer les fractions primaires et secondaires d'OC en se basant sur les seuls résultats d'une série de mesures de terrain. Le principe de ce calcul est que l'EC, essentiellement émis par les sources de combustion, peut être utilisé comme traceur de la source primaire d'OC émis par ces sources (Turpin 1991a & 1991b). Ceci revient à faire l'hypothèse que, pour un site donné, il existe un rapport entre les concentrations en OC et en EC, $(OC / EC)_{pri}$, représentatif des émissions primaires de ces

deux espèces. De nombreux auteurs, dont Turpin et Huntzicker (Turpin 1991a & 1991b), utilisent alors une expression très simple reliant l'OC primaire (OC_{pri}) à l'OC secondaire (OC_{sec}), et faisant intervenir les concentrations mesurées en EC et OC (EC_{mes} et OC_{mes}) dans l'échantillon considéré,

$$OC_{pri} = EC_{mes} \cdot (OC / EC)_{pri} \quad (5)$$

$$OC_{sec} = OC_{mes} - OC_{pri} \quad (6)$$

Cette approche repose sur l'hypothèse que pour un site donné le rapport $(OC / EC)_{pri}$ est constant. Pour un site particulier, les contributions relatives des sources primaires sont pourtant nécessairement variables selon la saison, l'heure ou les conditions météorologiques par exemple. Cette variabilité des sources ne serait pas une limitation à la méthode si le rapport $(OC / EC)_{pri}$ était identique pour toutes les sources primaires, mais cette condition n'est pas satisfaite. À titre d'exemple, le rapport OC / EC à l'émission est compris entre 0.5 et 4 pour les émissions véhiculaires (Schauer 1999b, 2002a) alors qu'il est compris entre 20 et 40 pour les aérosols émis par combustion de bois (Schauer 2001). Le rapport OC / EC peut aussi varier sous l'influence de paramètres météorologiques comme la température, ou de phénomènes de transport des masses d'air (Turpin 1995). Ainsi, la stabilité du rapport $(OC / EC)_{pri}$ est difficile à assurer pour un site donné. De plus, l'estimation de ce rapport $(OC / EC)_{pri}$ présente certaines difficultés, et plusieurs méthodes ont été proposées.

La première consiste à mesurer ce rapport pour chaque source d'émission. Le rapport $(OC / EC)_{pri}$ sur un site donné est ensuite calculé à partir d'un inventaire d'émissions, tout en considérant les variations temporelles de l'influence de chaque source (Gray 1986). Cette approche nécessite une étude précise des sources d'émission, mais aussi un cadastre fiable et précis des émissions primaires en OC et EC.

La seconde méthode, développée par Castro *et al.* (Castro 1999), consiste à utiliser comme rapport $(OC / EC)_{pri}$ lors d'une campagne de prélèvement sur un site donné, le rapport (OC / EC) minimal mesuré sur l'ensemble de la campagne au site étudié (ou une moyenne des rapports minimums). Le résultat est alors soumis à 4 hypothèses,

- i- La contribution en SOA est négligeable dans les échantillons utilisés pour la détermination du rapport primaire. Si ce n'est pas le cas, on obtient du moins la limite supérieure pour la fraction primaire.
- ii- La contribution des composés organiques semi-volatils (SVOC) à l'OC primaire est faible par rapport à la contribution des composés organiques non-volatils, les premiers pouvant être soumis à des processus de condensation / revolatilisation et être comptés comme d'origine secondaire.
- iii- La composition en OC selon les sources et leurs contributions à la charge totale d'OC varient peu sur le site au cours de la période de prélèvement.
- iv- La contribution à l'OC primaire de sources étrangères aux processus de combustion est faible ou constante.

Les séries temporelles obtenues permettent l'application de cette seconde approche pour l'estimation de la fraction secondaire de l'OC, même si le nombre relativement faible d'échantillons collectés limite la validité de ces estimations. Quoiqu'il en soit, le véritable objectif n'est pas d'obtenir des estimations fines de cette fraction secondaire, mais plutôt d'explorer la possibilité d'appliquer cette approche aux fonctions chimiques étudiées.

3.2. Fraction secondaire des fonctions chimiques

Pour chaque fonction quantifiée, il est possible d'en estimer la contribution à l'aérosol secondaire en appliquant la même méthode que celle utilisée pour déterminer la fraction secondaire de l'OC, selon l'équation,

$$(R-X)_{\text{sec}} = (R-X)_{\text{tot}} - (R-X / EC)_{\text{min}} \cdot EC_{\text{mes}} \quad (7)$$

où $(R-X)_{\text{tot}}$ et $(R-X)_{\text{sec}}$ sont les concentrations en fonction chimique X (COOH, CO ou NO₂), respectivement totale et secondaire, EC_{mes} la concentration mesurée en carbone élémentaire dans l'échantillon, et $(R-X / EC)_{\text{min}}$ le rapport minimum entre les concentrations en fonction chimique X et EC calculé sur la série de mesures étudiée.

Les rapports $(R-X / EC)_{\text{min}}$ et $(OC / EC)_{\text{min}}$ ont été déterminés pour chaque campagne de mesures (tableau III-2.1). Ils sont donc soumis aux 5 hypothèses présentées auparavant. Les rapports $(OC / EC)_{\text{min}}$ sont respectivement de 2,0 ; 1,7 et 7,6 pour les échantillons de Chamonix en été, Chamonix en hiver et à Lille. Le suivi continu mené par Aymoz *et al.* (Aymoz 2005) sur le site de Chamonix pendant 3 ans avait mis en évidence un rapport $(OC / EC)_{\text{min}}$ de 2,8 (moyenne des 5% de valeurs les plus faibles pour ce rapport) soit sensiblement supérieur aux valeurs obtenues ici. Les rapports minimaux déterminés à Chamonix sont toutefois cohérents avec ceux de la littérature, variant classiquement en milieu urbain entre 1 et 2,4 (Strader 1999, Castro 1999). Le rapport $(OC / EC)_{\text{min}}$ déterminé à Lille est en revanche nettement plus élevé (7,6) et la même remarque pourrait être faite sur les différents rapports $(R-X / EC)$, qui sont systématiquement plus élevés sur le site lillois que ceux déterminés à Chamonix. Du fait du nombre très faible d'échantillons collectés à Lille (N = 3), les fractions secondaires ont été calculées à partir des rapports minimaux déterminés à Chamonix en hiver.

Les rapports $(R-X / EC)_{\text{min}}$ sont homogènes pour les trois fonctions lors des deux campagnes menées à Chamonix. À l'exception de la fonction nitro, ces rapports sont supérieurs à ceux déterminés dans le tunnel, indiquant un enrichissement d'autres sources primaires, telle que la combustion de biomasse liée au chauffage domestique, et par des processus secondaires comme le suggèrent les valeurs légèrement supérieures observées en été. Conformément aux résultats présentés au chapitre III-1, la fonction carboxylique est la plus représentée dans la fraction primaire de l'OC (22,2 – 35,1 %), suivi par la fonction carbonyle (2,4 – 5,4 %), et la fonction nitro (1,0 – 1,1 %). Enfin il est intéressant de noter que les rapports minimaux des 3 fonctions chimiques étudiées ne sont obtenus ni dans les mêmes échantillons ni dans une même série d'échantillons. En effet, si pour l'OC, les fonctions carbonyles et les fonctions carboxyliques, ces rapports minimaux sont observés

Tableau III-2.1. Fraction secondaire de l'OC et des fonctions étudiées par rapport à leurs concentrations totales dans les aérosols collectés.

Série	Chamonix été (N = 6)	Chamonix hiver (N = 11)	Lille (N = 3)	Tunnel Prado-Carénage (N = 4)
<i>OC</i>				
(OC/EC) _{min}	2,0	1,7	7,6	0,4 (0,4 – 0,5) ^a
OC _{sec} (%) ^d	80 (1 - 96) ^a	52 (6 - 84)	75 (4 - 77) ^b	
<i>Carboxyliques</i>				
(R-COOH / EC) _{min} (‰) ^c	35,1	22,2	71,3	3,2 (2,8 – 4,1)
(R-COOH) _{sec} (nmol.m ⁻³) ^d	2,2	13,3	3,9 ^b	
COOH _{sec} (%)	72 (42 - 97)	56 (12 - 85)	68 (64 – 74) ^b	
<i>Carbonyles</i>				
(R-CO-R' / EC) _{min} (‰) ^c	5,4	2,4	11,7	1,0 (0,7 – 1,4)
(R-CO-R') _{sec} (nmol.m ⁻³) ^d	0,4	2,8	0,7 ^b	
R-CO-R' _{sec} (%)	73 (29 - 97)	72 (49 - 88)	72 (69 - 89) ^b	
<i>Nitros</i>				
(R-NO ₂ / EC) _{min} (‰) ^c	1,0	1,1	1,9	2,1 (1,4 – 3,0)
(R-NO ₂) _{sec} (nmol.m ⁻³) ^d	0,1	0,6	0,1 ^b	
R-NO _{2sec} (%)	73 (19 - 99)	56 (2 - 80)	42 (21 - 54) ^b	

^a min – max. ^b calculé à partir des rapports (R-X / EC)_{min} obtenus pour Chamonix hiver. ^c rapports molaires. ^d moyennes sur chaque série de données.

dans les mêmes échantillons, le rapport primaire pour les fonctions nitros correspond systématiquement à un échantillon différent. Cette observation semble confirmer le caractère singulier de la fonction nitro par rapport aux autres fonctions étudiées. Ainsi, les concentrations atmosphériques des deux fonctions oxygénées sont bien corrélées avec la concentration d'OC, alors que la fonction nitro semble suivre une variation temporelle indépendante de la concentration atmosphérique en OC (figure III-2.11).

En s'appuyant sur ces rapports, les fractions secondaires de chacune des fonctions ont été calculées pour chaque environnement étudié. Ces fractions secondaires sont globalement comprises entre 42 et 73% et sont homogènes avec les fractions secondaires déterminées pour l'OC (52 – 80 %). Malgré une forte variabilité, une saisonnalité peut également être observée. Ainsi, les fractions secondaires d'acides carboxyliques et de fonctions nitros sont plus importantes en période estivale à Chamonix (~70 %) qu'en hiver (~50 %). Les fractions secondaires des fonctions carbonyles sont en revanche identiques pour les deux saisons et quelque soit le site (environ 70 % en moyenne). Les valeurs absolues de ces pourcentages sont évidemment à considérer avec précautions, pour les raisons précédemment exposées.

Toutefois, si l'on compare, pour tous les échantillons, les résultats de la fraction secondaire de chacune des fonctions chimiques avec ceux de la fraction secondaire de l'OC, on observe une intéressante cohérence démontrant l'applicabilité de la méthode aux fonctions chimiques (figure III-2.11). Pour les fonctions carboxyliques et carbonyles, une droite de corrélation linéaire peut être tracée entre la fraction secondaire de ces fonctions oxygénées et la fraction secondaire de l'OC ($R^2 = 0,83$ et $0,62$, respectivement). En revanche, pour les fonctions nitros, aucune corrélation évidente avec l'OC_{sec} n'a pu être obtenue.

De telles corrélations impliquent qu'une augmentation de la fraction secondaire de l'OC est associée à une augmentation proportionnelle des fractions secondaires des fonctions carboxyliques et carbonyles. Néanmoins, il est intéressant de noter que les pentes de ces ajustements linéaires sont inférieures ou égales à 1 (0,9 et 0,4, respectivement pour les fonctions carboxyliques et carbonyles) alors que des pentes supérieures à 1 auraient été attendues. En effet, selon les processus de formation des SOA (transferts gaz / particule consécutifs à des processus de photooxydation des VOC), l'OC enrichie par une fraction secondaire est supposée être plus fonctionnalisée que sa fraction primaire. Une augmentation de la fraction secondaire d'OC devrait alors s'accompagner d'une augmentation de la fraction secondaire en fonctions chimiques. La figure III-2.11 devrait par

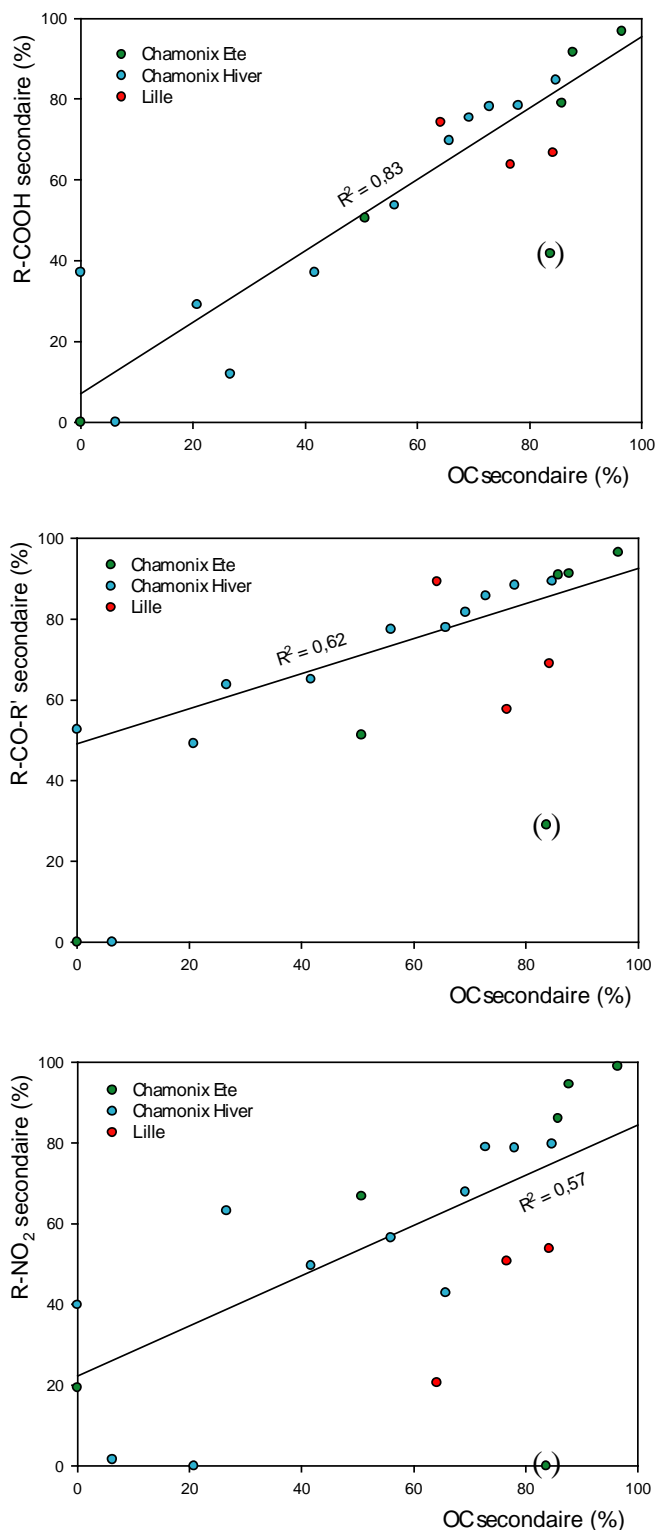


Figure III-2.11. Fractions secondaires des trois fonctions chimiques étudiées comparée à la fraction secondaire d'OC dans les aérosols atmosphériques analysés.

conséquent présenter des pentes supérieures à 1. L' OC_{sec} tel qu'il a été calculé correspond à un enrichissement en matière lié à la condensation de SVOC, alors que la fraction secondaire en fonctions chimiques correspond à un enrichissement global de la fonctionnalisation. Cet enrichissement de la fonctionnalisation comprend la condensation de SVOC sur les particules, mais aussi l'oxydation de la matière organique primaire. Cette oxydation (communément appelée vieillissement) est donc une source de fonctions chimiques pour les fractions secondaires alors qu'elle ne contribue pas à l'OC secondaire. Cette observation confirme l'attente de pentes supérieures à 1. Cependant, si cette source liée au vieillissement des aérosols tend à consommer les fonctions chimiques étudiées pour les transformer en d'autres groupes fonctionnels, des pentes inférieures à 1 pourraient alors être observées. Des études récentes vont en ce sens, suggérant une participation importante des réactions d'estérification contribuant à diminuer la fraction des fonctions carboxyliques contribuant à l'OC, et de réactions d'hydratation et de formation d'acétals contribuant à diminuer la fraction des fonctions carbonyles contribuant à l'OC. Enfin, la polymérisation des composés organiques dans la POM pourrait également contribuer à la consommation des fonctions carboxyliques notamment. Ces observations permettraient aussi d'expliquer l'ordonnée à l'origine non nulle observée pour les fonctions carbonyles. Ainsi une fraction significative (~50%) des fonctions carbonyles secondaires proviendrait de réactions hétérogènes ou homogènes au sein de la particule, alors que la fraction secondaire des acides carboxyliques serait plus liée à des transferts gaz / particules. Enfin, la contribution des fonctions nitros à la POM serait indépendante de la contribution des SOA. Cette observation serait en accord avec les précédentes interprétations semblant indiquer que ces fonctions sont essentiellement liées aux sources primaires d'émission.

Ces résultats et pistes de réflexion sont là encore à considérer avec prudence et doivent être confirmés par des analyses portant sur des séries temporelles plus longues et mieux renseignées en termes de caractérisation de la phase particulaire. La comparaison de ce type d'analyses avec des résultats de mesures AMS notamment, mais aussi avec des mesures CMB et de spéciation moléculaire est en ce sens très attendue.

Les analyses fonctionnelles pourraient également être utilisées pour étudier les alternances temporelles, journalières ou saisonnières par exemple, qui pourraient être comparées avec les mesures de gaz atmosphériques. Finalement, les fortes alternances jour / nuit observées pour la fraction secondaire de la fonction carboxylique (maximum le jour et minimum la nuit) renforce l'intérêt de cette approche à l'analyse fonctionnelle et étend son champ d'applications. Ces alternances ont été observées à Chamonix au cours de la campagne hivernale (figure III-2.12), sans que ces dernières ne soient guidées par la variation journalière de EC, puisqu'un faible coefficient de corrélation ($R^2 = 0.57$) a été calculé entre la fraction secondaire des fonctions carboxyliques et la concentration en EC. Cette variation journalière des concentrations de fonctions carboxyliques secondaires présente également une nette covariation avec la concentration atmosphérique en ozone, excepté pour le premier prélèvement (figure III-2.12). D'après les résultats obtenus sur l'étude de la formation de

SOA par ozonolyse d'indène et par photooxydation de l'*o*-xylene, l'ozonolyse serait une source importante d'acides carboxyliques secondaires. Les deux résultats seraient donc a priori en accord.

4. Conclusion

Les méthodes d'analyse fonctionnelle ont été appliquées à des échantillons prélevés en zones périurbaines et à la source. Les résultats obtenus ont été utilisés pour tenter d'expliquer certains phénomènes atmosphériques. Ils montrent en général une certaine cohérence avec les connaissances acquises sur les aérosols, même s'ils peuvent parfois s'avérer contradictoires.

Comme cela a été observé dans un premier temps, les fonctions nitros présentent un comportement nettement différencié des fonctions oxygénées. Elles offrent une perspective intéressante quant à la caractérisation de sources d'émission liées aux processus de combustion. Les fonctions oxygénées semblent en revanche plus associées à la fraction secondaire de l'aérosol. Elles évoluent proportionnellement à la variation de la concentration atmosphérique d'OC secondaire, et pourraient s'avérer utiles dans des études de la formation de SOA ou du vieillissement de l'aérosol. Elles ont également montré qu'elles pouvaient être impliquées dans les HULIS atmosphériques.

Quoiqu'il en soit, les séries de données présentées ici ne sont pas suffisantes pour écarter ou valider un aspect de ces interprétations. L'apport de séries d'échantillons couvrant des périodes plus longues, ou la combinaison de résultats d'analyse fonctionnelle avec des mesures CMB ou AMS ont été évoqués ici et paraissent comme des points incontournables à une réelle intégration de ces méthodes dans l'étude des aérosols organiques à l'avenir. Une intercomparaison entre des résultats d'analyse fonctionnelle obtenus par APCI-MS/MS et les autres techniques d'analyse fonctionnelle, NMR notamment, sur une même série d'échantillons s'avère également indispensable pour légitimer les résultats fournis par ce type d'analyse d'un point de vue quantitatif.

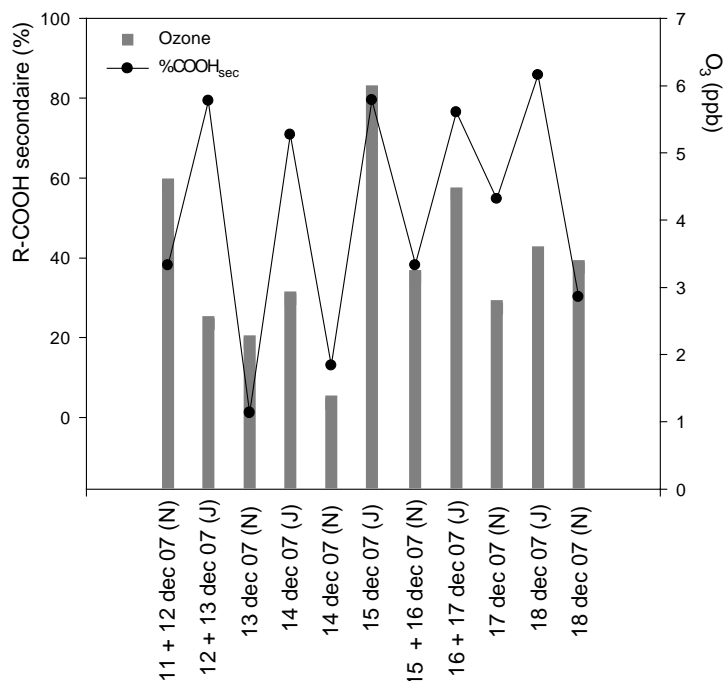


Figure III-2.12. Évolution de la fraction secondaire de fonctions carboxyliques en fonction du temps pour les prélèvements hivernaux à Chamonix. La concentration en ozone sur la même période est représentée par les barres grises.

CONCLUSIONS PERSPECTIVES

Les fortes incertitudes sur les impacts climatiques et sanitaires de l'aérosol organique sont étroitement liées à notre connaissance lacunaire de sa composition chimique et témoignent d'un réel besoin en nouvelles approches analytiques. D'une part, moins de 20 % de la masse de la POM sont identifiés par les méthodes de spéciation et d'autre part, les méthodes d'analyse globale fournissent souvent une vision trop simplifiée de l'aérosol. Le développement d'approches analytiques à l'interface entre les méthodes de spéciation moléculaire et les méthodes d'analyse globale telles que OC / EC ou WSOC apparaît donc comme une alternative pertinente pour mieux appréhender la complexité de la fraction organique de l'aérosol.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse présentent une méthode analytique originale pour l'analyse fonctionnelle des fonctions chimiques carboxyliques, carbonyles et nitros, destinée à offrir une vision nouvelle et complémentaire de la composition chimique de la POM. Les développements analytiques ont été réalisés par APCI-MS/MS, en mode de balayage par perte de neutre (NL) après dérivatisation pour les deux fonctions oxygénées, et par suivi des ions précurseurs (PAR) pour la fonction nitro. La validation de ces méthodes a mis en évidence une précision analytique des mesures (< 20 %), des domaines de linéarité (0,01 mM – 1 mM), et des limites de détection (environ 0,005 mM) très satisfaisants pour des mesures quantitatives de la POM atmosphérique.

Certains artefacts ont cependant été rencontrés. Les interférences induites par les fonctions ester méthyliques et méthoxy sur la mesure des fonctions carboxyliques ou par les fonctions nitrates sur la mesure des fonctions nitros ont pu être contournés par soustraction des spectres avant et après dérivatisation dans le cas des acides, et par une distribution des ions nettement différenciée entre fonctions nitros et nitrates dans le second cas. Les éventuels effets de matrice et de compétition à l'ionisation ont été attentivement étudiés à la fois sur des mélanges références ainsi que sur des échantillons réels. Ils ont pu être surmontés par la dilution des échantillons où ces phénomènes sont apparus. Enfin le principal biais potentiel fait partie intégrante de la méthodologie des procédures analytiques développées. Ils sont basés sur une approche statistique dont l'hypothèse principale est que la complexité de la

matière organique étudiée conduit à une compensation en terme d'intensité de signal, entre composés portant la même fonction chimique mais fournissant des intensités très variées et dépendantes de leur structure moléculaire. Cette hypothèse de compensation a été évaluée en étudiant les réponses en courant ionique total (TIC) d'un grand nombre de solutions (entre 20 et 30, selon les fonctions) constituées d'un nombre significatif de molécules aux structures variées (entre 16 et 30, selon les fonctions) et dont les concentrations ont été choisies de façon aléatoire. De ces expériences, il résulte une variabilité inter-mélange à concentration totale constante comprise entre 15 % et 20 % selon la fonction chimique. Toutefois, la quantification n'est assurée avec un bon niveau de confiance que si la complexité de la matrice organique étudiée est suffisamment grande.

Ces biais analytiques, induits par les méthodes d'analyses elles-mêmes, pourraient être significativement réduits moyennant quelques ajustements ou en explorant d'autres pistes encore inexploitées. Dans le cas des acides carboxyliques, les interférences liées aux fonctions esters méthyliques et méthoxy pourraient ainsi être sensiblement abaissées par l'utilisation d'un agent de dérivation conduisant à la perte d'un fragment neutre de masse éloignée de fragments couramment observés, comme CH_3OH . Le fragment neutre suivi pour l'analyse des fonctions carbonyles ($\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$, 181 amu) est peu fréquent et entraîne ainsi des interférences nettement plus faibles. Aussi, l'hétérogénéité des intensités mesurées pour des composés de structure moléculaire différentes, mais portant la même fonction chimique, dévoile l'apport potentiel d'agents de dérivation adaptés à la spectrométrie de masse tandem couplée à une ionisation chimique douce. Un agent de dérivation permettant de s'affranchir de la variabilité de la réponse induite par les différentes structures moléculaires rencontrées aurait un effet très positif sur la précision des mesures, à la condition que celui-ci réagissent spécifiquement à la fonction recherchée et qu'il réponde aux autres exigences des méthodes d'analyses mises au point.

Ajouté à ces sources d'erreur analytique, il convient également de considérer les artefacts de prélèvement sur filtre et à haut débit, ainsi que les erreurs relatives à la préparation des échantillons. Les premiers n'ont pas été estimés ni étudiés ici, mais leur importance est reconnue et ne doit pas être ignorée dans l'interprétation des résultats pour les échantillons réels. Enfin, la préparation des échantillons est une source éventuelle de variabilité dans les mesures et de pertes de composés d'intérêt. La procédure de préparation des échantillons, incluant l'extraction des filtres collectés, leur concentration et leur conservation a été estimée. Son impact s'est révélé négligeable pour l'analyse des acides carboxyliques, mais relativement important pour les fonctions carbonyles et nitros. Ils ont pu être réduits de manière notable au cours de la thèse, et leur impact s'est montré limité à des pertes de composés de faibles masses moléculaires sans affecter la répétabilité analytique. Cependant, une étude plus approfondie portant sur l'optimisation des étapes d'extraction et de préparation des échantillons pourrait se révéler profitable en terme de pertes, notamment par rapport à la nature du solvant utilisé et la température de l'extraction.

Si quelques points des procédures d'analyse mises au point peuvent encore être consolidés, les résultats obtenus permettent toutefois de déterminer quantitativement et avec un bon niveau de confiance les fonctions chimiques carboxyliques, carbonyles et nitros.

Un nombre conséquent d'échantillons réels d'origines diverses ont été analysés suivant les protocoles développés. Les résultats obtenus montrent que les méthodes d'analyse fonctionnelle présentées fournissent des résultats cohérents et utiles pour la description et la compréhension du cycle de vie des aérosols et de leurs interactions avec le milieu ambiant. La comparaison avec des résultats obtenus par spectroscopie infrarouge (FT-IR) lors d'autres études rapportées dans la littérature sont à considérer avec précaution en raison des différences dans les procédures analytiques, les techniques de prélèvements, et les aérosols collectés. Quoiqu'il en soit, les concentrations mesurées ont toujours été du même ordre de grandeur (Article A, B et C). Aussi, une étude d'intercomparaison entre méthodes d'analyse fonctionnelle par MS/MS, FT-IR et NMR sur une même série d'échantillon semble indispensable aujourd'hui, et serait particulièrement enrichissante pour l'aspect quantitatif de ces techniques.

Les expériences de réactivité atmosphérique menées pour l'ozonolyse de l'indène et la photooxydation de l'*o*-xylene ont montré que les procédures développées offraient des résultats intéressants pour l'étude de la formation des aérosols organiques secondaires (SOA). Comme attendu, l'ozonolyse des composés organiques volatils (VOC) contenant une double liaison non aromatique est une réaction efficace pour la formation des acides carboxyliques. Dans ce cas, les résultats obtenus par la méthode développée sont toutefois significativement surestimés. Les acides carboxyliques sont aussi la principale fonction formée par photooxydation de l'*o*-xylene, mais dans des proportions moins élevées comparées aux fonctions nitros et carbonyles. Or ces résultats sont cohérents avec l'importance de la fraction secondaire des fonctions carboxyliques observée dans les échantillons de POM atmosphérique. Chacune des trois fonctions chimiques étudiées a présenté des spécificités propres quant à ses implications dans la chimie des aérosols. Les fonctions nitros se sont révélées caractéristiques de certaines sources d'émission d'aérosol par combustion, mais peu impliquées dans la formation de SOA. Les deux fonctions oxygénées étudiées présentent des caractères moins marqués. Cependant, certaines tendances potentielles ont pu être mises en évidence. Les fonctions carbonyles semblent ainsi être un indicateur éventuel du vieillissement de l'aérosol, alors que les fonctions carboxyliques paraissent très corrélées à l'évolution de la concentration en carbone organique (OC) et leur présence dans les particules semble fortement liée à leur fraction secondaire.

D'autre part, l'intégration de tels résultats afin de mieux contraindre les modèles développés pour la modélisation de la formation des SOA semble être une perspective particulièrement prometteuse. En effet, certains modèles, comme ceux développés par Aumont *et al.* (Aumont 2000 & 2005, Camredon 2007), fournissent des résultats en termes de concentrations en fonctions chimiques formées par la réaction des VOC dans des conditions

préétablies. Les résultats obtenus ici seraient donc directement comparables avec ceux obtenus par ces modèles prédictifs et pourraient être utilisés pour en affiner les contraintes opératoires.

Les expériences en chambre de simulation ont aussi montré la présence d'oligomères dans les particules formées, très rapidement après le début des réactions. Même si cela a déjà été observé par plusieurs équipes récemment, les méthodes développées permettent de distinguer les fonctions chimiques rencontrées dans les oligomères formés, ici les fonctions carboxyliques notamment. Ils ont également été détectés dans les échantillons atmosphériques et dans les échantillons prélevés à l'émission. Ces composés, dont le taux de carbones fonctionnalisés est à priori relativement faible par rapport à d'autres composés de plus petite taille, pourraient expliquer en partie les taux de fonctionnalisation inférieurs à 3,1 % rencontrés ici dans la POM atmosphérique. D'autre part, des fonctions chimiques importantes comme les hydroxyles, les esters et les nitrates notamment, ne sont pas analysées alors qu'elles contribuent probablement de manière importante à la fonctionnalisation de l'OC. Dans la plupart de ces échantillons atmosphériques, les profils apparents fournis par les spectres de masse enregistrés n'ont pas réellement permis de discerner les sources d'émission ou l'évolution de la composition. Ces résultats ne permettent toutefois pas d'exclure l'intérêt potentiel des profils fournis par les méthodes mises au point sur des échantillons atmosphérique ou à l'émission, et méritent d'être étudiés sur un plus grand nombre d'échantillons.

Même si le nombre d'échantillons étudiés reste trop limité pour pouvoir tirer de réelles conclusions, ces travaux offrent des bases importantes à de futures études des aérosols organiques par les techniques d'analyse fonctionnelle par MS/MS. Ils ont dévoilé plusieurs perspectives potentielles, telles que la discrimination des sources d'émission dans un aérosol atmosphérique, l'étude de leur vieillissement ou de leurs fractions secondaires. Les méthodes présentées peuvent aussi être élargies à d'autres fonctions chimiques d'intérêt, comme les fonctions hydroxyles, nitrates ou sulfates par exemple.

Aussi, rien ne limite a priori l'application de ces méthodes aux seuls aérosols organiques atmosphériques. Dans leur état actuel, elles peuvent être appliquées à n'importe quel type d'échantillon pourvu que la matrice étudiée soit suffisamment complexe et que la composition des mélanges références utilisés pour la calibration puisse être relativement représentative des composés pouvant être rencontrés. Ainsi, leur utilisation dans d'autres compartiments environnementaux notamment, peut être envisagée, voir même dans certaines matrices biologiques pour la détermination quantitative des acides aminés ou de sucres par exemple.

INDEX DES FIGURES

PARTIE I – Chapitre 1 / Matière Organique Particulaire

Figure I-1.1	Diminution de l'espérance de vie en Europe imputable à la pollution de l'air par les particules fines ($PM_{2.5}$), situation en 2000. [Source : CAFE 2005]	18
Figure I-1.2	Efficacité des dépôts pulmonaire profond, trachéo-bronchique et extrathoracique en fonction du diamètre des particules. [source : Taytard 2000]	19
Figure I-1.3	Profondeur optique de l'aérosol, (τ_{aer} à 0.55 μm , barre de couleur) déterminé par MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer, NASA/EOS). a) moyenne de janvier à mars 2001 et b) de août à octobre 2001. [source : IPCC 2007]	21
Figure I-1.4	Cycle de vie atmosphérique des aérosols organiques. [source : Pöschl 2005]	24
Figure I-1.5	Exemples de VOC très étudiés, l' α -pinène et l'isoprène, VOC d'origine biogénique majeurs et l'o-xylene, un des principaux VOC d'origine anthropique.	25
Figure I-1.6	Cycle de vie de l'aérosol. [source : Delmas 2005]	26
Figure I-1.7	Principaux mécanismes réactionnels par catalyse acide identifiés en phase hétérogène (à gauche) et strictement particulaire (à droite). [source : Jang 2002]	28
Figure I-1.8	Exemple de stérol, la molécule de cholestérol ($MW = 386,6 \text{ g.mol}^{-1}$).	34
Figure I-1.9	Exemple de PAK (fluorenone, $MW = 180 \text{ g.mol}^{-1}$, à gauche) et de PAQ (1,4-naphtoquinone, $MW = 158 \text{ g.mol}^{-1}$, à droite).	35
Figure I-1.10	Exemple d'acide diterpénoïque, l'acide abiétique ($MW = 272 \text{ g.mol}^{-1}$).	36
Figure I-1.11	Exemple de sucre, le lévoglucosan ($MM = 162 \text{ g.mol}^{-1}$) issu de la combustion de cellulose.	37
Figure I-1.12	Exemples de phénols mono- et di-substitués, et d'un benzaldéhyde mono-substitué, indicateurs de combustions de bois, le guaiacol ($MW = 124 \text{ g.mol}^{-1}$), le syringol ($MW = 154 \text{ g.mol}^{-1}$), la vanilline ($MW = 152 \text{ g.mol}^{-1}$), et l'anisaldéhyde ($MW = 136 \text{ g.mol}^{-1}$).	38
Figure I-1.13	Acide humique rencontré en milieu aquatique. [source : von Wandruszka 2000]	40
Figure I-1.14	Bilan de masse de l'aérosol organique dans un environnement marqué par les combustions de bois. [Source : Schauer 2000]	42

PARTIE I – Chapitre 2 / Contexte Analytique

Figure I-2.1	Chromatogrammes obtenus pour l'analyse en GC/MS d'un échantillon d'aérosol collecté dans le tunnel du Prado-Carénage (Marseille, France) en février 2008. a) Courant ionique total (TIC) et b) m/z 85 caractéristiques des alcanes. Les pointillées indiquent la ligne de base. [Source : El Haddad 2008]	45
Figure I-2.2	Chromatogramme TIC d'un échantillon d'aérosol urbain (Royaume-Uni) obtenu par GCxGC/TOF, a) première moitié correspondant aux composés les plus volatils, b) seconde moitié aux composés semi-volatils. Les zones correspondant aux différentes familles de composés classiquement identifiables par GCxGC/MS sont indiquées, plus de 10000 pics chromatographiques ont été détectés (pour un rapport signal-sur-bruit $S/N > 50$). [source : Hamilton 2004]	49
Figure I-2.3	Ions détectés à 431 uma (unités de masse atomique) par FTICR-MS dans un échantillon de pétrole brut. Des compositions élémentaires ont pu être établies pour 62 des 63 pics dépassant le rapport $S/N = 8\sigma$ (σ = déviation standard du bruit de fond). [source : Purcell 2006]	50
Figure I-2.4	Comparaison des pics de masse obtenus par différents spectromètres de masse aérosol. Évolution de la résolution entre un filtre quadripolaire, un analyseur compact par temps de vol (C-TOF-MS), et un analyseur par temps de vol à haute résolution (HR-TOF-MS) et selon deux modes de fonctionnement (trajet des ions en forme de V ou de W). [source : DeCarlo 2006]	51

Figure I-2.5	Spectres AMS d'émissions diesel transformées par photooxydation dans une chambre de simulation atmosphérique, illustrant les similitudes avec un aérosol urbain de référence. Le spectre initial obtenu avant réaction (Diesel OA) est comparé à la composante HOA d'un aérosol urbain de référence (Pittsburgh HOA), et la fraction déconvoluée correspondant à la fraction après réaction (Residual OA) est comparée à la composante OOA de l'aérosol urbain de référence (Pittsburgh OOA). [source : Robinson 2007]	55
Figure I-2.6	Spectre infrarouge enregistré pour un aérosol urbain (Los Angeles, Etats-Unis). [source : Reff 2007]	56
Figure I-2.7	Spectres H-NMR obtenus pour a) un extrait d'HULIS de l'échantillon NIST d'aérosol urbain (Havers 1998), b) la fraction polycarboxylique d'un aérosol collecté dans la vallée du Pô, Italie (Decesari 2002) et c) la fraction polycarboxylique d'un aérosol issu d'une expérience d'ozonolyse en chambre de simulation (Decesari 2002). [sources : Havers 1998, Decesari 2002, Graber 2006]	59
PARTIE II – Chapitre 1 / Analyse Fonctionnelle par Spectrométrie de Masse Tandem		
Figure II-1.1	Les différents modes d'analyse offerts par la spectrométrie de masse tandem (MS/MS).	65
Figure II-1.2	Domaines d'ionisation les plus efficaces selon la polarité pour les ionisations par EI, ESI et APCI. [source : Thurman 2001]	68
Figure II-1.3	Vue en coupe d'une source de la source d'ionisation APCI utilisée.	69
Figure II-1.4	Spectres en mode MS simple pour a) l'acide linoléique à 0,1 mM dans le méthanol en ionisation négative, b) l'acide hexanedioïque à 0,1 mM dans le méthanol en ionisation négative, et c) le diméthyl hexanedioate à 0,5 mM dans le méthanol en ionisation positive. Dans ce dernier spectre, l'ion m/z 65 correspond au dimère de méthanol protoné.	70
PARTIE II – Chapitre 2 / Fonction Carboxylique		
Figure II-2.1	Mélange référence COOH/1 à 0,5 mM en fonctions carboxyliques analysé a) par NL 32 après dérivatisation des fonctions carboxyliques en leurs esters méthyliques et b) par NL 44.	79
Figure 1 (Article A)	Schéma de la procédure analytique complète pour la détermination des fonctions carboxyliques par esterification et NL 32.	84
Figure 2 (Article A)	Moyenne de 10 spectres (0,45 à 0,5 min après injection) obtenus pour l'analyse par NL 32 du mélange COOH/1 contenant 31 composés standards.	86
Figure 3 (Article A)	Distribution des rapports S / N pour les analyses dupliquées des 25 mélanges référence.	86
Figure 4 (Article A)	Courbes de calibration obtenues par NL 32 pour le mélange référence COOH/1 présentant une réponse proche de la moyenne calculée pour la totalité des 25 mélanges, pour le mélange présentant la plus forte réponse, et pour celui présentant la plus faible réponse parmi les 25 mélanges étudiés ; et les intensités de signal obtenues pour les 25 mélanges référence à 0,5 mM.	87
Figure 5 (Article A)	Moyenne de 10 spectres (0,45 à 0,5 min après injection) obtenus pour l'analyse par NL 32 du même échantillon (aérosol atmosphérique de fond urbain collecté de jour en juillet 2006) avant et après dérivatisation	88
PARTIE II – Chapitre 3 / Fonction Carbonyle		
Figure II-3.1	Spectres obtenus pour la butyrophénone (K6) dérivatisée par la PFPH, a) par balayage des ions fils de $[M+H]^+$ (DAU 329), et b) par perte de neutre de C_6F_5N (NL 181).	94
Figure 1 (Article B)	Schéma de la procédure analytique complète pour l'analyse des fonctions carbonyles par dérivatisation à la PFPH et balayage par perte de neutre C_6F_5N .	102
Figure 2 (Article B)	Évolution de l'intensité du signal obtenu pour 4 composés standards et 1 mélange référence avec a) la tension du capillaire et b) l'énergie de collision.	103
Figure 3 (Article B)	Spectre moyen enregistré pour le mélange CO/2 entre 0,25 et 0,45 min après injection.	104

Figure 4 (Article B)	Spectres de masse enregistrés entre 0,25 et 0,45 min après injection pour a) un filtre blanc dérivatisé par la PFPH et analysé par NL 181-MS/MS, b) un échantillon de POM atmosphérique sans ajout de PFPH, i.e. non dérivatisé, analysé par NL 181-MS/MS et correspondant au bruit de fond de l'échantillon en NL 181, et c) l'échantillon de POM atmosphérique dérivatisé par la PFPH et analysé par NL 181-MS/MS, correspondant à l'analyse des fonctions carbonyles.	105
PARTIE II – Chapitre 4 / Fonction Nitro		
Figure 1 (Article C)	Spectre de masse en PAR 46 pour a) l'acide 3-nitrophthalique (N12, 0,5 mM), b) le 1-nitropyrene (N16, 0,5 mM) et c) le mélange référence NO2/2 (0,1 mM en fonctions nitros).	120
Figure 2 (Article C)	Distribution statistique des réponses relatives obtenues pour 23 mélanges de compositions différentes, ayant tous une concentration totale en fonctions nitros de 0,1 mM.	120
Figure 3 (Article C)	Courbes de calibration obtenues pour les mélanges référence NO2/3 et NO2/4, et les intensités obtenues pour les 21 autres mélanges référence étudiés à 0,1 mM.	121
Figure 4 (Article C)	Spectres de masse en PAR 46 pour a) HNO ₃ à 0,5 mM, b) l'isobutyl nitrate (N17) à 5 mM, et c) l'isosorbide mononitrate (N18) à 0,5 mM.	122
Figure 5 (Article C)	Spectres de masse obtenus en PAR 46 pour a) l'expérience de photooxydation de l' <i>o</i> -xylene et b) un blanc de filtre, et en PAR 62 pour c) l'expérience de photooxydation de l' <i>o</i> -xylene et d) un blanc de filtre.	122
Figure 6 (Article C)	Spectres de masse d'un échantillon collecté la nuit à Chamonix a) en PAR 46 et b) en PAR 62.	124
PARTIE II – Chapitre 5 / Effet de compétition à l'ionisation, effet de matrice		
Figure II-5.1	Effet de « suppression ionique » constaté lors de la détermination des fonctions carbonyles dans un échantillon d'aérosol à l'émission par combustion de bois (en rouge, P-HR/régime nominale, dilué 10x), et comparaison avec l'analyse d'un échantillon de la même série et pour lequel cet effet n'a pas été constaté (en noir, P-BR/régime réduit, dilué 10x). L'intensité des pics d'injection sont représentées en fonction du temps après injection.	127
Figure II-5.2	a) Évolution de l'intensité totale pour l'analyse de 3 mélanges d'acides, carboxyliques en NL 32, en fonction du débit d'injection. b) Évolution de l'intensité de l'ion [B(OCH ₃) ₃ + H] ⁺ (m/z 105) dans trois mélanges références d'acides carboxyliques analysés par NL 32 en fonction du débit d'injection.	130
Figure II-5.3	Évolution de l'intensité totale en fonction de la concentration totale en fonctions nitros pour les mélanges référence NO2/2 et NO2/3 sur une gamme de concentrations étendue au-delà du domaine de linéarité.	132
Figure II-5.4	Évolution des intensités des 5 principaux ions présents dans le mélange NO2/4 en fonction de la concentration totale en fonctions nitros.	133
Figure II-5.5	Évolution de a) l'intensité totale mesurée pour le mélange COOH/1 et des intensités des ions attribués à, b) Ac13, c) Ac15 di- et mono-dérivatisé et d) Kac19 mono-dérivatisé (m/z 159) et dérivatisé sur les fonctions carboxylique et carbonyle (m/z 173), en fonction de la concentration totale en fonctions carboxyliques.	134
Figure II-5.6	Évolution de l'intensité des ions m/z a) 160, b) 138, c) 152, d) 210 et e) 247 en fonction de la concentration du composé auquel ils sont attribués dans les 23 mélanges références, analysés à des concentrations totales en fonctions nitro de 0,1 mM.	135
Figure II-5.7	Distributions des intensités des ions attribués à a) Ac13, b) Ac15 di- et mono-dérivatisé, c) Kac 19 mono-dérivatisé et dérivatisé sur les fonctions carboxylique et carbonyle. Tous les mélanges référence ont été injectés à des concentrations totales en fonctions carboxyliques de 0,5 mM.	136
Figure II-5.8	a) Évolutions temporelles du signal total en NL 181 après dérivatisation (fonctions carbonyles) pour les échantillons Charb/A et Charb/B à différents facteurs de dilution, et b) spectres NL 181 correspondants pour l'échantillon Charb/B.	140

PARTIE III – Chapitre 1 / Présentation des échantillons et résultats d'analyses

Figure III-1.1	Chambre de réactivité atmosphérique d'EUPHORE (Valence, Espagne).	145
Figure III-1.2	a) Molécule d'indène ($MW = 116 \text{ g.mol}^{-1}$). Distributions du nombre de particules formées lors des expériences d'ozonolyse de l'indène, b) IndO3/A et c) IndO3/B.	146
Figure III-1.3	a) Molécule d'o-xylene ($MW = 106 \text{ g.mol}^{-1}$). b) Distributions du nombre de particules formées lors de l'expérience de photoréactivité de l'o-xylene initiée par HONO à fortes concentrations (XylHO/A).	147
Figure III-1.4	Spectre obtenu en NL 32 après dérivatisation par BF_3 /méthanol (mesure des fonctions carboxyliques) de l'échantillon IndO3/A06.	150
Figure III-1.5	a) Localisation du site de prélèvement dans le tunnel du Prado-Carénage à Marseille et b) schéma du site, et localisation des différentes analyses et prélèvements effectués.	153
Figure III-1.6	Évolution des concentrations de monoxyde de carbone (CO), d'oxydes d'azote (NO_x), en nombre et en masse de particules, comparées au nombre de véhicules par heure dans le tunnel du Prado-Carénage pendant la période de prélèvement.	155
Figure III-1.7	a) Photographie de système de prélèvements de gaz et de particules lors de l'étude sur l'évaluation de l'impact des appareils de chauffage à bois sur la qualité de l'air intérieur et extérieur menée par l'INERIS et le LCME. [source : INERIS 2007a]. b) Charbonnière à Saint Julien en Vercors au démarrage (à gauche) et en régime nominal (à droite). [source : Deutsch 2008]	157
Figure III-1.8	Concentrations atmosphériques en fonctions nitros (nmol.m^{-3}) émises par différentes sources de particules par des procédés de combustion.	160
Figure III-1.9	Localisation du site de prélèvement à proximité de Lille (cercle jaune). [source : INERIS 2007b]	161
Figure III-1.10	Localisation du site de prélèvement à proximité de Chamonix. [source : Marchand 2004]	161
Figure III-1.11	Concentrations atmosphériques en fonctions a) carboxyliques, b) carbonyles et c) nitros, en fonction de la concentration atmosphérique d'OC. La valeur entre parenthèses est considérée comme aberrante car $\text{OC} > \text{PM}$.	166
Figure III-1.12	Évolution des concentrations en fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros, en OC, et en oxydes d'azote (NO_x) et en ozone (O_3) au cours de la série de prélèvements de l'hiver 2007 à Chamonix.	167

PARTIE III – Chapitre 2 / Perspectives Offertes pour l'Étude de l'Aérosol

Figure III-2.1	Spectres obtenus par NL 32 pour l'ozonolyse de l'indène a) après dérivatisation (fonctions carboxyliques) et b) sans dérivatisation, et pour la photooxydation de l'o-xylene et c) après dérivatisation (fonctions carboxyliques) et d) sans dérivatisation.	170
Figure III-2.2	Spectres obtenus par NL 181 pour l'ozonolyse de l'indène a) après dérivatisation (fonctions carbonyles) et b) sans dérivatisation dilués par un facteur 10, et pour la photooxydation de l'o-xylene et c) après dérivatisation (fonctions carbonyles) et d) sans dérivatisation non dilués.	171
Figure III-2.3	Spectre de l'analyse par NL 32 sans dérivatisation de l'échantillon IndO3/A06, non dilué.	172
Figure III-2.4	Spectres (m/z 250 à m/z 600) de l'analyse des fonctions carboxyliques pour a) un blanc de la chambre de simulation, les échantillons b) XylHO/A02 et c) XylHO/A03 non dilués, et les échantillons d) IndO3/A04, e) IndO3/A06 et f) IndO3/A08, dilués par un facteur 10.	173
Figure III-2.5	a) Taux de fonctionnalisation de l'OC (en %) en fonctions carboxyliques par rapport à la fonctionnalisation de l'OC en fonctions carbonyles (échelle décimale) et b) en fonctions nitros par rapport aux fonctions carbonyles (échelle logarithmique).	176

Figure III-2.6	Concentrations en fonctions nitros normalisées aux concentrations en fonctions carboxyliques en fonction des concentrations en fonctions carbonyles normalisées aux concentrations en fonctions carboxyliques pour les différents types d'échantillons (échelle logarithmique).	177
Figure III-2.7	Spectres obtenus pour l'analyse de filtres blancs (déposés sur le collecteur puis retirés sans air pompé au travers) par a) PAR 46, b) NL 181 après dérivatisation et c) par NL 32 après dérivatisation.	179
Figure III-2.8	Spectres obtenus pour l'analyse par PAR 46 (fonctions nitros) des échantillons a) P-HR/régime réduit, b) TU25C1, c) C/050707N, d) C/060707J, e) C/131207N, et f) C/16+171207J.	180
Figure III-2.9	Spectres obtenus pour l'analyse par NL 181 après dérivatisation (fonctions carbonyles) des échantillons a) P-HR/régime réduit, b) TU25C1, c) C/070707N, d) C/070707J, e) C/131207N, et f) C/16+171207J.	181
Figure III-2.10	Spectres obtenus pour l'analyse par NL 32 après dérivatisation (fonctions carboxyliques) des échantillons a) P-HR/régime nominal, b) TU25C1, c) C/080707J, d) C/181207J.	182
Figure III-2.11	Fractions secondaires des trois fonctions chimiques étudiées comparée à la fraction secondaire d'OC dans les aérosols atmosphériques analysés.	187
Figure III-2.12	Évolution de la fraction secondaire de fonctions carboxyliques en fonction du temps pour les prélèvements hivernaux à Chamonix. La concentration en ozone sur la même période est représentée par les barres grises.	189

INDEX DES TABLEAUX

PARTIE I – Chapitre 1 / Matière Organique Particulaire

Tableau I-1.1-a	Contribution des principales familles chimiques à la composition de la matière organique particulaire atmosphérique de différentes origines.	30
Tableau I-1.1-b	Contribution des principales familles chimiques à la composition de la matière organique particulaire issue de différentes sources d'émission d'aérosols.	31

PARTIE II – Chapitre 2 / Fonction Carboxylique

Tableau II-2.1	Liste des pertes de fragments neutres pour 27 composés en mode d'ionisation négatif, 11 en mode d'ionisation positif, 10 en mode d'ionisation positif après méthylation (BF_3 /méthanol, 14 % v/v) des fonctions carboxyliques et 9 en mode d'ionisation positif après silylation (BSTFA) des fonctions carboxyliques.	75
Tableau II-2.2	Intensités relatives obtenues par perte de neutre de CO_2 en ionisation négative (NL 44) et par perte de neutre CH_3OH en ionisation positive après méthylation des fonctions carboxyliques (NL 32).	77
Tableau 1 (Article A)	Rapports S / N des acides carboxyliques individuels obtenus à 0,5 mM par 2 méthodes différentes : CNLS-MS/MS de CH_3OH en ionisation positive sur les dérivés méthylés (NL 32) et CNLS-MS/MS de CO_2 en ionisation négative sur les acides carboxyliques (NL 44).	83

PARTIE II – Chapitre 3 / Fonction Carbonyle

Tableau II-3.1	Intensités relatives obtenues pour 28 composés carbonylés par perte de neutre de 181 amu en ionisation positive après dérivation des fonctions carbonyles (NL 181). Les ions précurseurs détectés par NL 181 sont indiqués avec leurs intensités relatives.	93
Tableau 1 (Article B)	Intensités relatives obtenues pour les composés carbonylés individuels à 0,5 mM par CNLS-MS/MS de $\text{C}_6\text{F}_5\text{N}$ en ionisation positive (NL 181-MS/MS), et les ions détectés avec leurs intensités relatives au pic de base.	101
Tableau 2 (Article B)	Principaux ions observés par fragmentation de $[\text{M} + \text{H}]^+$ pour 10 composés carbonylés dérivatisés.	102
Tableau 3 (Article B)	Concentrations en PM_{10} , OC, et en fonctions carbonyles dans les échantillons par rapport au volume d'aérosol, à la masse de PM_{10} , et au nombre de carbones organiques.	106

PARTIE II – Chapitre 4 / Fonction Nitro

Tableau 1 (Article C)	Principaux ions observés lors de la fragmentation des ions moléculaires $[\text{M}-\text{H}]^-$ de 16 composés nitrés et 3 nitrates.	117
Tableau 2 (Article C)	Tension du capillaire (Ucap) et énergie de collision (CE) optimales obtenues en PAR 46 pour 8 des 16 composés nitrés sélectionnés et 2 mélanges référence.	118
Tableau 3 (Article C)	Comparaison des intensités relatives obtenues pour tous les composés nitrés étudiés à 0,5 mM, injectés individuellement selon deux méthodes : CNLS-MS/MS de NO (NL 30) et PAR-MS/MS de NO_2 (PAR 46).	119
Tableau 4 (Article C)	Concentrations en fonctions nitros déterminées par la méthode PAR 46 dans les expériences de photooxydation de l'o-xylene A (XylHO/A) et B (XylHO/B) et dans deux aérosols de fond urbain, et les mesures de PM_{10} , OC et NO_x .	123

Partie II – Chapitre 5 / Effet de compétition à l'ionisation, effet de matrice

Tableau II-5.1	Intensités relatives des composés nitrés analysés individuellement par PAR 46 à différents débits d'injection.	129
Tableau II-5.2	Influence de l'ajout de composés interférents sur le signal total mesuré pour le mélange référence COOH/1 en mode NL 32.	137
Tableau II-5.3	Impact de l'effet de matrice sur la précision ^a et fiabilité ^b de la méthode de calibration externe pour l'analyse des fonctions nitro par PAR 46 dans un échantillon de POM atmosphérique.	138
Tableau II-5.4	Analyse d'un même échantillon, selon différents types de calibration et différents jours d'analyse.	139
Tableau II-5.5	Concentrations (en mM) mesurées dans les échantillons collectés (rapportées au facteur de dilution) sur une charbonnière, à trois niveaux de dilution.	141

Partie III – Chapitre 1 / Présentation des échantillons et résultats d'analyses

Tableau III-1.1	Conditions de réaction pour les expériences d'ozonolyse de l'indène à fortes concentrations (IndO3/A) et à basses concentrations (IndO3/B).	146
Tableau III-1.2	Conditions initiales pour les expériences de photoréactivité de l' <i>o</i> -xylène à forte concentration (XylHO/A) et à basse concentration (XylHO/B et XylHO/B')	147
Tableau III-1.3	Concentrations (en nmol.m ⁻³ et nmol.µgpart ⁻¹) mesurées en fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros dans les échantillons prélevés lors des expériences de réactivité atmosphérique menées en chambre de simulation.	148
Tableau III-1.4	Quantité molaire d'OC normalisée à la quantité molaire de fonctions chimiques (n _{OC} / n _{fonction}) dans les échantillons prélevés lors des expériences d'ozonolyse de l'indène et de photooxydation de l' <i>o</i> -xylene.	151
Tableau III-1.5	Résultats des mesures de gaz (moyennes en ppb) et de particules (moyennes en µg.m ⁻³) sur la durée des prélèvements des filtres destinés à l'analyse fonctionnelle par MS/MS.	154
Tableau III-1.6	Concentrations mesurées pour les 3 fonctions chimiques étudiées dans les échantillons prélevés dans le Tunnel Prado-Carénage (en nmol.m ⁻³ , en nOC / nfonction, et en pourcentage de fonctions par rapport à OC).	156
Tableau III-1.7	Concentrations mesurées pour les 3 fonctions chimiques étudiées dans les échantillons collectés à l'émission pour des sources de combustion de bois (en nmol.m ⁻³), un poêle à bas rendement (P-BR), un poêle à haut rendement (P-HR), un foyer ouvert (F), et pour une charbonnière (Charb).	158
Tableau III-1.8	Températures (°C) et données sur les particules collectées (en µg/m ⁻³) à Lille, les 29 mars 2007	162
Tableau III-1.9	Ensemble des mesures de gaz (ppb) et de particules (µg.m ⁻³) enregistrées lors des campagnes d'été et d'hiver à Chamonix (C/JJMAAJ le jour, C/JJMAAN la nuit). [sources : INERIS, LGGE et LCME]	163
Tableau III-1.10	Concentrations atmosphériques (nmol.m ⁻³) et particulières (nmol.µgpart ⁻¹) en fonctions chimiques carboxyliques, carbonyles et nitros mesurées dans les échantillons des sites de Lille (L/JJMAA) et de Chamonix (C/JJMAAJ le jour et C/JJMAAN la nuit).	164
Tableau III-1.11	Fonctionnalisation des aérosols collectés sur les sites de Lille (L/JJMAA) et Chamonix (C/JJMAAJ le jour et C/JJMAAN la nuit), en fonctions carboxyliques, carbonyles et nitros. Les résultats sont donnés en nombre d'OC par fonction (nOC / nfonction) et en pourcentage d'OC fonctionnalisée (%OC).	165

Partie III – Chapitre 2 / Perspectives Offertes pour l'Étude de l'Aérosol

Tableau III-2.1	Fraction secondaire de l'OC et des fonctions étudiées par rapport à leurs concentrations totales dans les aérosols collectés.	186
-----------------	---	-----

RÉFÉRENCES

- Abas M. R., Simoneit B. R. T. Composition of extractable organic matter of air particles from Malaysia : Initial study, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 2779- 2793.
- Ackerman A. S., Toon O. B., Stevens D. E., Heymsfield A. J., Ramanathan V., Welton E. J. Reduction of tropical cloudiness by soot, *Science* 245 (1989) 1227–1230.
- Ackerman A. S., Kirkpatrick M. P., Stevens D. E., Toon O. B. The impact of humidity above stratiform clouds on indirect aerosol climate forcing, *Nature* 432 (2004) 1014-1017.
- Aitken, J.. On the number of dust particles in the atmosphere, *Nature* 37 (1888) 428-430.
- Akhter M. S., Chughtai A. R., Smith D. M. The structure of hexane soot II: Extraction studies, *Applied Spectroscopy* 39 (1985) 154-167.
- Albinet A., Leoz-Garzianda E., Budzinski H., Villenave E. Simultaneous analysis of oxygenated and nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons on standard reference material 1649a (urban dust) and on natural ambient air samples by gas chromatography-mass spectrometry with negative ion chemical ionisation, *Journal of Chromatography A* 1121 (2006) 106-113.
- Albrecht B. A. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness, *Science*, 245 (1989) 1227-1230.
- Alfarra M. R., Prévôt A. S. H., Szidat S., Sandradewi J., Weimer S., Lanz V. A., Schreiber D., Mohr M., Baltensperger U. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions, *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 5770-5777.
- Amato P., Parazols M., Sancelme M., Maillhot G., Laj P., Delort A.-M. An important oceanic source of micro-organisms for cloud water at the Puy de Dôme (France), *Atmospheric Environment* 41 (2007) 8253-8263.
- Andreae M. O., Crutzen P. J. Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry, *Science* 276 (1997) 1052-1058.
- Arey J., Aschmann S. M., Kwok E. S. C., Atkinson R. Alkyl nitrate, hydroxyalkyl nitrate, and hydroxycarbonyl formation from the NO_x - air photooxidations of C₅-C₈ n-alkanes, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 1020-1027.
- Aschmann S. M., Chew A. A., Arey J., Atkinson R. Products of the gas-phase reaction of OH radicals with cyclohexane: reactions of the cyclohexoxy radical, *Journal of Physical Chemistry A* 101 (1997) 8042-8048.
- Aschmann S. M., Arey J., Atkinson R. Atmospheric chemistry of three C₁₀ alkanes, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001) 7598-7606.
- Aschmann S. M., Arey J., Atkinson R. Products and mechanism of the reaction of OH radicals with 2,3,4-trimethylpentane in the presence of NO, *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 5038-5045.
- Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmospheric Environment* 34 (2000a) 2063-2101.
- Atkinson R., Tuazon E. C., Aschmann S. M. Atmospheric chemistry of 2-pentanone and 2-heptanone, *Environmental Science and Technology* 34 (2000b) 623-631.
- Atkinson R., Arey J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds, *Chemical Reviews* 103 (2003) 4605-4638.

Références

- Aumont B., Jaeger-Voirol A., Martin B., Toupance G. Tests of some reduction hypotheses made in photochemical mechanisms, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 2061-2077.
- Aumont B., Madronich S., Bey I., Tyndall G. S. Contribution of secondary VOC to the composition of aqueous atmospheric particles: A modelling approach, *Journal of Atmospheric Chemistry* 35 (2000) 59-75.
- Aumont B. S., S.; Madronich, S. Modelling the evolution of organic carbon during its gas-phase tropospheric oxidation: development of an explicit model based on a self generating approach, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 2497-2517.
- Aymoz G. Etude de la fraction carbonée de l'aérosol atmosphérique à Chamonix et St Jean de Maurienne : évolutions saisonnières, sources et caractéristiques chimiques, *Thèse* (2005).
- Aymoz G., Jaffrezo J. L., Chapuis D., Cozic J., Maenhaut W. Seasonal variation of PM₁₀ main constituents in two valleys of the French Alps. I : EC/OC fractions, *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007) 661-675.
- Azambre B., Collura S., Trichard J. M., Weber J. V. Nature and thermal stability of adsorbed intermediates formed during the reaction of diesel soot with nitrogen dioxide, *Applied Surface Science* 253 (2006) 2296-2303.
- Bahreini R., Keywood M. D., Ng N. L., Varutbangkul V., Gao S., Flagan R. C., Seinfeld J. H., Worsnop D. R., Jimenez J. L. Measurements of secondary organic aerosol from oxidation of cycloalkenes, terpenes, and *m*-xylene using an Aerodyne aerosol mass spectrometer, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 5674-5688.
- Baltensperger U., Prévôt A. S. H. Chemical analysis of atmospheric aerosols, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 390 (2008) 277-290.
- Baroja O., Unceta N., Sampedro M. C., Goicolea M. A., Barrio R. J. Optimization and validation of a method for fenitrothion and its main metabolites in forestry air samples using sorbent tubes with thermal desorption cold trap injection and gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1059 (2004) 165-170.
- Barsanti K. C., Pankow J. F. Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions-Part 1: Aldehydes and ketones, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 4371-4382.
- Barsanti K. C., Pankow J. F. Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions-2: Dialdehydes methylglyoxal and diketones, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 6597-6607.
- Barsanti K. C., Pankow J. F. Thermodynamics of the formation of atmospheric organic particulate matter by accretion reactions-Part 3: Carboxylic and dicarboxylic acids, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 6676-6686.
- Becker K.H., Hjorth J., Laverdet G., Millan M.M., Platt U., Toupance G., Wildt J. Design and technical development of the European photoreactor and first experimental results, *EV5V-CT92-0059* (1996).
- Besombes J. L., Maître A., Patissier O., Marchand N., Chevron N., Stoklov M., Masclat P. Particulate PAHs observed in the surrounding of a municipal incinerator, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 6093-6104.
- Bezabeh D. Z., Allen T. M., McCauley E. M., Kelly P. B., Jones A. D. Negative ion laser desorption ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 8 (1997) 630-636.
- Bhave P. V., Pouliot G. A., Zheng M. Diagnostic model evaluation for carbonaceous PM_{2.5} using organic markers measured in the Southern U.S. *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 1577-1583.

- Birch M. E., Cary R. A. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aerosol Science and Technology* 25 (1996) 221-241.
- Bishop E. J., Mitra S. Measurements of nitrophenols in air samples by impinger sampling and supported liquid membrane micro-extraction, *Analytica Chimica Acta* 583 (2007) 10-14.
- Blando J. D., Porcja R. J., Li T.-H., Bowman D., Lioy P. J., Turpin B. J. Secondary formation and the Smoky Mountain organic aerosol: An examination of aerosol polarity and functional group composition during SEAVS, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) 604-613.
- Blando J. D., Porcja R. J., Turpin B. J. Issues in the quantitation of functional groups by FTIR spectroscopic analysis of impactor-collected aerosols samples, *Aerosol Science and Technology* 35 (2001) 899-908.
- Bonfiglio R., King R. C., Olah T. V., Merkle K. The effects of sample preparation methods on the variability of the electrospray ionization response for model drug compounds, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 13 (1999) 1175-1185.
- Bond T. C., Streets D. G., Yarber K. F., Nelson S. M., Woo J.-H., Klimont Z. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion, *Journal of Geophysical Research* 109 (2004) D14203.
- Brombacher S., Oehme M., Dye, C. Qualitative and quantitative analysis of carbonyl compounds in ambient air samples by use of an HPLC-MSⁿ method, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372 (2002) 622-629.
- Brondz I. Development of fatty acid analysis by high-performance liquid chromatography, gas chromatography, and related techniques, *Analytica Chimica Acta* 465 (2002) 1-37.
- Bruins C. H. P., Jeronimus-Stratingh C. M., Ensing K., van Dongen W. D., de Jong G. J. On-line coupling of solid-phase extraction with mass spectrometry for the analysis of biological samples I. Determination of clenbuterol in urine, *Journal of Chromatography A* 863 (1999) 115-122.
- Brunekreef B., Holgate S. T. Air pollution and health, *The Lancet* 360 (2002) 1233-1242.
- Burkhardt J., Koch K., Kaiser H. Deliquescence of deposited atmospheric particles on leaf surfaces, *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 1 (2001) 313-321.
- CAFE (clean air for Europe program). Thematic strategy on air pollution, *CAFE Report* (2005).
- Camredon M., Aumont B., Lee-Taylor J., Madronich S. The SOA/VOC/NO_x system: An explicit model for secondary organic aerosol formation, *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007) 5599-5610.
- Cao J. J., Wu F., Chow J. C., Lee S. C., Li Y., Chen S. W., An Z. S., Fung K. K., Watson J. G., Zhu C. S., Liu S. X. Characterization and source apportionment of atmospheric organic and elemental carbon during fall and winter of 2003 in Xi'an, China, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 3127-3137.
- Cao G., Jang M. Effects of particle acidity and UV light on secondary organic aerosol formation from oxidation of aromatics in the absence of NO_x, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 7603-7613.
- Capouet M. Modelling the oxidation of alpha-pinene and the related aerosol formation in laboratory and atmospheric conditions, Thèse (2005).
- Cappiello A., De Simoni E., Fiorucci C., Mangani F., Palma P., Trufelli H., Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S. Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by ESIMS/MS, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 1229-1240.
- Carroll D. I., Dzidic I., Stillwell, R. N., Haegele K. D., Horning E. C. Atmospheric pressure ionization mass spectrometry: corona discharge ion source for use in liquid chromatography-mass spectrometer-computer analytical system, *Analytical Chemistry* 47 (1975) 2369-2373.
- Carvalho A., Pio C., Santos C. Water-soluble hydroxylated organic compounds in German and Finnish aerosols, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 1775-1783.

Références

- Casale M. T., Richman A. R., Elrod M., Garland R. M., Beaver M. R., Tolbert M. A. Kinetics of acid-catalyzed aldol condensation reactions of aliphatic aldehydes, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 62612-6224.
- Castro L. M., Pio C. A., Harrison R. M., Smith D. J. T. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment* 33 (1999) 2771-2781.
- Chen J., Griffin R. J., Grini A., Tulet P. Modeling secondary organic aerosol formation through cloud processing of organic compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007) 5343-5355.
- Cheng Y., Li S.-M. Analytical method development of long-chain ketones in PM_{2.5} aerosols using accelerated solvent extraction and GC/FID/MSD, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 84 (2004) 367-378.
- Cheng Y., Li S.-M. Nonderivatization analytical method of fatty acids and cis-pinonic acid and its application in ambient PM_{2.5} aerosols in the greater Vancouver area in Canada, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 2239-2246.
- Chiappini L. Développement d'une technique d'analyse pour l'étude de la composition chimique et des voies de formation de l'aérosol organique secondaire en atmosphère simulée, *Thèse* (2006).
- Choinière Y., Munroe J. Conséquences de la qualité de l'air sur la santé des personnes qui travaillent dans des bâtiments d'élevage, *Fiche Technique du Ministère de l'Agriculture, de l'Alimentation et des Affaires rurales de l'Ontario, Canada*, Agdex : 400/717, Commande 93-004 (1993) [<http://www.omafra.gov.on.ca/french/livestock/swine/facts/93-004.htm#pouss>].
- Chou C. C.-K., Huang S.-H., Chen T.-K., Lin C.-Y., Wang L.-C. Size-segregated characterization of atmospheric aerosols in Taipei during Asian outflow episodes, *Atmospheric Research* 75 (2005) 89-109.
- Christoffersen T. S., Hjorth J., Horie O., Jensen N. R., Kotzias D., Molander L. L., Neeb P., Ruppert L., Winterhalter R., Virkkula A., Wirtz K., Larsen B. R. Cis-pinic acid, a possible precursor for organic aerosol formation from ozonolysis of α -pinene, *Atmospheric Environment* 32 (1998) 1657-1661.
- Chung S. H., Seinfeld J. H. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols, *Journal Geophysical Research* 107 (2002) 4407.
- CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique). Sambat S., Oudart B., Fontelle J.-P., Beguier S., Chang J.-P., Duval L. *Inventaire des émissions de particules primaires* (2001).
- CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique). Particules en suspension, *Émissions dans l'Air en France Métropolitaine* (2007) Émissions_FRmt_PM.
- Ciupek D. J., Cooks G. R., Wood K. V., Ferguson C. R. Mass spectrometry / mass spectrometry capabilities and applications to fuel-related materials, *Fuel* 62 (1983) 829-834.
- Dab W., Segala C., Dor F., Festy B., Lameloise P., Le Moullec Y., Le Tertre A., Medina S., Quenel P., Wallaert B., Zmirou D. Air pollution and health : Correlation or causality ? The case of the relationship between exposure to particles and cardiopulmonary mortality, *Journal of the Air and Waste Management Association* 51 (2001) 203-219.
- Dachs J., Bayona J. M., Fowler S. W., Miquel J. C., Albaiges J. Vertical fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorides in the western Alboran Sea (South-western Mediterranean), *Marine Chemistry* 52 (1996) 75-86.
- Dane A. J., Havey C. D., Voorhees K. J. The detection of nitro pesticides in main stream and sidestream cigarette smoke using electron monochromator-mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 3227-3233.
- Dass C. Fundamentals of Contemporary Mass Spectrometry, *John Wiley & Sons Publishers, Wiley-Interscience* (2007).

- De Almeida Azevedo D., Moreira L. S., De Siqueira D. S. Composition of extractable organic matter in aerosols from urban areas of Rio de Janeiro city, Brazil, *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4987-5001.
- Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S., Tagliavini E. Characterization of water-soluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *Journal of Geophysical Research* 105 (2000) 1481-1489.
- Decesari S., Facchini M. C., Matta E., Mircea M., Fuzzi S., Chughtai A. R., Smith D. M. Water soluble organic compounds formed by oxydation of soot, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1827-1832.
- Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S., McFiggans G. B., Coe H., Bower K. N. The water-soluble organic component of size-segregated aerosol, cloud water and wet depositions from Jeju Island during ACE-Asia, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 211-222.
- Decesari S., Fuzzi S., Facchini M. C., Mircea M., Emblico L., Cavalli F., Maenhaut W., Chi X., Schkolnik G., Falkovich A., Rudich Y., Claeys M., Pashynska V., Vas G., Kourtchev I., Vermeylen R., Hoffer A., Andreae M. O., Tagliavini E., Moretti F., Artaxo P. Characterization of the organic composition of aerosols from Rondônia, Brazil, during the LBA-SMOCC 2002 experiment and its representation through model compounds, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 375-402.
- Denkenberger K. A., Moffet R. C., Holecek J. C., Rebotier T. P., Prather K. A. Real-time, single-particle measurements of oligomers in aged ambient aerosol particles, *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 5439-5446.
- Derwent R. G., Collins W. J., Jenkin M. E., Johnson C. E., Stevenson D. S. The global distribution of secondary particulate matter in a 3-D Lagrangian chemistry transport model, *Journal of Atmospheric Chemistry* 44 (2003) 57-95.
- Directive 1999/30/CE du Conseil, du 22 avril 1999, relative à la fixation de valeurs limites pour l'anhydride sulfureux, le dioxyde d'azote et les oxydes d'azote, les particules et le plomb dans l'air ambiant, *Journal officiel* L 163 (1999) 0041-0060.
- Dockery D., Pope C. A., Xu X., Spengler J., Ware J., Fay M., Ferris B., Speizer F. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities, *New England Journal of Medicine* 329 (1993) 1753-1759.
- Donaldson D. J., Vaida V. The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes, *Chemical Reviews* 106 (2006) 1445-1461.
- Douce D. S., Clench M. R., Cooke M., Wang J. Evidence for the adsorption of nitrated polycyclic hydrocarbons by tree bark, *Journal of Chromatography A* 786 (1997) 275-283.
- Dron J., Linke R., Rosenberg E., Schreiner M. Trimethylsulfonium hydroxide as derivatization reagent for the chemical investigation of drying oils in works of art by gas chromatography, *Journal of Chromatography A* 1047 (2004) 111-116.
- Eatough D. J., Obeidi F., Pang Y., Ding Y., Eatough N. L., Wilson W. E. Integrated and real-time diffusion denuder sample for PM_{2.5}, *Atmospheric Environment* 33 (1999) 2835-2844.
- Eberhardt O., Grünert A., Ballschmiter K. Simulation of the atmospheric pattern of alkyl nitrates by the reaction of alkanes with NO₂/HNO₃, *Geophysical Research Abstracts* 5 (2003) 11001.
- Edney E. O., Kleindienst T. E., Conner T. S., McIver C. D., Corse E. W., Weathers W. S. Polar organic oxygenates in PM_{2.5} at a southeastern site in the United States, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3947-3965.
- El Haddad I. Étude des sources d'aérosols organiques dans les centres urbains, *Thèse en cours* (2008).
- Eriksson J. F., S.; Shchukarev, A.; Skjellberg, U. Binding of 2,4,6-trinitrotoluene, aniline, and nitrobenzene to dissolved and particulate soil organic matter, *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 3074-3080.
- Enke C. G. A predictive model for matrix and analyte effects in electrospray ionization of singly-charged ionic analytes, *Analytical Chemistry* 69 (1997) 4885-4893.

Références

- Eyglunet G. Développement d'un spectromètre de masse aérosol pour l'analyse de la composition chimique de l'aérosol organique secondaire : TDCIAMS (thermal desorption chemical ionization aerosol mass spectrometer), *Thèse* (2007).
- Eyglunet E., Le Person A., Dron J., Monod A., Voisin D., Mellouki A., Marchand N., Wortham H. Simple and reversible transformation of an APCI/MS/MS into an aerosol mass spectrometer : Development and characterization of a new inlet, *Aerosol Science and Technology* 42, (2008) 182-193.
- Fargerli H., Legrand M., Preunkert S., Simpson D., Vestreng V., Cerqueira M. Modeling historical long-term trends of sulphate, ammonium, and elemental carbon over Europe: A comparison with ice core records in the Alps, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) D23S13.
- Feczko T., Puxbaum H., Kasper-Giebl A., Handler M., Limbeck A., Gelencsér A., Pio C., Preunkert S., Legrand M. Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) D23S10.
- Feilberg A., Poulsen M. W. B., Nielsen T., Skov H. Occurrence and sources of particulate nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air in Denmark, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 353-366.
- Feng J., Chan C. K., Fang M., Hu M., He L., Tang X. Characteristics of organic matter in PM_{2.5} in Shanghai, *Chemosphere* 64 (2006) 1393-1400.
- Fenn J. B., Mann M., Meng C. K., Wong S. F., Whitehouse C. M. Electrospray ionization for mass spectrometry of large biomolecules, *Science* 246 (1989) 64-71.
- Fine P. M., Cass G. R., Simoneit B. R. T., Characterization of fine particle emissions from burning church candles, *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 2352-2362.
- Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. Chemistry of the upper and lower atmosphere : Theory, experiments, and applications, *Academic Press Editors (Elsevier) San Diego CA, USA* (2000).
- Forstner H. J. L., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Secondary organic aerosol from the photooxidation of aromatic hydrocarbons: molecular composition, *Environmental Science and Technology* 31 (1997) 1345-1358.
- Fraser M. P., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Gas-phase and particle-phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in a Los Angeles roadway tunnel, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) 2051-2060.
- Fraser M. P., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Particulate organic compounds emitted from motor vehicle exhaust and in the urban atmosphere, *Atmospheric Environment* 33 (1999) 2715-2724.
- Frazey P., Rao X., Spaulding R., Beld B., Charles M. J. The power of pentafluorobenzyl alcohol chemical ionization/ion trap mass spectrometry to identify pentafluorobenzyl derivatives of oxygenated polar organics, *International Journal of Mass Spectrometry* 190-191 (1999) 343-357.
- Fuzzi S., Decesari S., Facchini M. C., Matta E., Mircea M., Tagliavini E. A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosols, *Geophysical Research Letters* 28 (2001) 4079-4082.
- Fuzzi S., Andreae M. O., Huebert B. J., Kulmala M., Bond T. C., Boy M., Doherty S. J., Guenther A., Kanakidou M., Kawamura K., Kerminen V.-M., Lohmann U., Russell L. M., Pöschl U. Critical assesment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 2017-2038.
- Gao S., Keywood M., Ng N. L., Surratt J., Varutbangkul V., Bahreini R., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Low-molecular-weight and oligomeric components in secondary organic aerosol from the ozonolysis of cycloalkenes and α -pinene, *Journal of Physical Chemistry A* 108 (2004) 10147-10164.

- Garnes L. A., Allen D. T. Size distributions of organonitrates in ambient aerosol collected in Houston, Texas, *Aerosol Science and Technology* 36 (2002) 983-992.
- Gawel J. E., Ahner B. A., Friedland A. J., Morel F. M. M. Role for heavy metals in forest decline indicated by phytochelatin measurements. *Nature* 381 (1996) 64 - 65.
- Gaworski C. L., Lemus-Olalde R., Carmines E. L. Toxicological evaluation of potassium sorbate added to cigarette tobacco, *Food and Chemical Toxicology* 46 (2008) 339-351.
- Gelencsér A., May B., Simpson D., Sanchez-Ochoa A., Kasper-Giebl A., Puxbaum H., Caseiro A., Pio C., Legrand M. Source apportionment of PM_{2.5} organic aerosol over Europe: Primary/secondary, natural/anthropogenic, and fossil/biogenic origin, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) D23S04.
- Ghauch A., Deveau P.-A., Jacob V., Baussand P. Use of FTIR spectroscopy coupled with ATR for the determination of atmospheric compounds, *Talanta* 68 (2006) 1294-1302.
- Gill P. S., Graedel T. E., Weschler C. J. Organic films on atmospheric aerosol particles, fog droplets, cloud droplets, raindrops, and snowflakes, *Reviews of Geophysics and Space Physics* 21 (1983) 903-920.
- Glasius M., Duane M., Larsen B. R. Determination of polar terpene oxydation products in aerosols by liquid chromatography-ion trap mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 833 (1999) 121-135.
- Glavas S. Analysis of C₂-C₄ peroxyacyl nitrates and C₁-C₅ alkyl nitrates with a non-polar capillary column, *Journal of Chromatography A* 915 (2001) 271-274.
- Gogou A. I., Apostolaki M., Stephanou E. G. Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis, *Journal of Chromatography A* 799 (1998) 215-231.
- Gomez-Gonzalez Y., Surratt J. D., Cuyckens F., Szmigielski R., Vermeylen R., Jaoui M., Lewandowski M., Offenberg J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Blockhuys F., Van Alsenoy C., Maenhaut W., Claeys M. Characterization of organosulfates from the photooxidation of isoprene and unsaturated fatty acids in ambient aerosol using liquid chromatography/(-)electrospray ionization mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry* 43 (2008) 371-382.
- Gordon R. J., Nirupam T. J., Brij S. P. Characterization of aerosol organics by diffuse reflectance Fourier Transform Infrared spectroscopy, *Environmental Science and Technology* 22 (1988) 672-677.
- Graber E. R., Rudich Y. Atmospheric HULIS: how humic-like are they ? A comprehensive and critical review, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 729-753.
- Grantz D. A., Garner J. H. B., Johnson D. W. Ecological effects of particulate matter, *Environmental International* 29 (2003) 213-239.
- Gray H. A., Cass G. R., Huntzicker J. J., Heyerdahl E. K., Rau J. A. Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particles concentrations in Los Angeles, *Environmental Science and Technology* 20 (1986) 580-589.
- Grosjean E., Grosjean D. Liquid chromatographic analysis of C₁-C₁₀ carbonyls, *International journal of Environmental Analytical Chemistry* 61 (1995) 47-64.
- Grosjean E., Grenn P. G., Grosjean D. Liquid chromatography analysis of carbonyl (2,4-dinitrophenyl)hydrazones with detection by diode array ultraviolet spectroscopy and by atmospheric pressure negative ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 71 (1999) 1851-1861.
- Gross D. S., Galli M. E., Kalberer M., Prevot A. S. H., Dommen J., Alfarra M. R., Duplissy J., Gaeggeler K., Gascho A., Metzger A., Baltensperger U. Real-time measurement of oligomeric species in secondary organic aerosol with the aerosol time-of-flight mass spectrometer, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 2130-2137.

Références

- Guo X. X., Brimblecombe P. Henry's law constants of phenol and mononitrophenols in water and aqueous sulphuric acid, *Chemosphere* 68 (2007) 436-444.
- Haahr A.-M., Madsen H., Smedsgaard J., Bredie W. L. P., Stahnke L. H., Refsgaard H. H. F. Flavor release measurement by atmospheric pressure chemical ionization ion trap mass spectrometry, construction of interface and mathematical modeling of release profiles, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 655-662.
- Haddon W. F. The constant neutral linked magnetic field-electric sector scan, *Organic Mass Spectrometry* 15 (1980) 539-543.
- Hallquist M., Boman J. Analysis of organic substances and trace elements in aerosol samples using Fourier transform infra-red and total reflection X-ray fluorescence methods, initial experiments, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 1193-1197.
- Hamilton J. F., Lewis A. C., Bloss C., Wagner V., Henderson A. P., Golding B. T., Wirtz K., Martin-Riviejo M. M., Pilling M. J. Measurements of photo-oxidation products from the reaction of a series of alkyl-benzenes with hydroxy radicals during EXACT using comprehensive gas chromatography, *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (2003) 1999-2014.
- Hamilton J. F., Webb P. J., Lewis A. C., Hopkins J. R., Smith S., Davy P. Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCxGC-TOF/MS, *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004) 1279-1290.
- Hamilton J. F., Webb P. J., Lewis A. C., Reviejo M. M. Quantifying small molecules in secondary organic aerosol formed during the photo-oxidation of toluene with hydroxy radicals, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 7263-7275.
- Harrison R. M., Jones M., Collins G. Measurements of the physical properties of particles in the urban atmosphere, *Atmospheric Environment* 33 (1999) 309-321.
- Harrison R. M., Yin J. Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?, *The Science of the Total Environment* 249 (2000) 85-101.
- Harrison M. A. J., Barra S., Borghesi D., Vione D., Arsene C., Olariu R. I. Nitrated phenols in the atmosphere: a review, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 231-248.
- Hatekayama S., Ohno M., Weng J.-H., Takagi H., Akimoto H. Mechanism for the formation of gaseous and particulate products from ozone-cycloalkene reactions in air, *Environmental Science and Technology* 21 (1987) 52-57.
- Hauß K., Fischer R. G., Ballschmitter K. Determination of C₁-C₅ alkyl nitrates in rain, snow, white frost, lake, and tap water by a combined codistillation head-space gas chromatography technique. Determination of Henry's law constant by head-space GC, *Chemosphere* 37 (1998) 2599-2615.
- Havers N., Burba P., Lambert J., Klockow D. Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter, *Journal of Atmospheric Chemistry* 29 (1998) 45-54.
- Havey C. D., McCormick R. L., Hayes R. R., Dane A. J., Voorhees K. J. Analysis of nitro-polycyclic aromatic hydrocarbons in conventional diesel and Fischer-Tropsch diesel fuel emissions using electron monochromator-mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 4894-4900.
- Hayen H., Karst U. Strategies for the liquid chromatographic-mass spectrometric analysis of non-polar compounds, *Journal of Chromatography A* 1000 (2003) 549-565.
- He L.-Y., Hu M., Huang X.-F., Yu B.-D., Zhang, Y.-H., Liu D.-Q. Measurement of emissions of fine particulate organic matter from chinese cooking, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 6557-6564.
- Hearn J. D., Smith G. D. A chemical ionization mass spectrometry method for the online analysis of organic aerosols, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 2820-2826.
- Heintzenberg J. Fine particles in the global troposphere – a review, *Tellus* 41B (1989) 149-160.

- Helfrich M. L., B.; Buurmann, P.; Flessa, H. Effect of land use on the composition of soil organic matter in density and aggregate fractions as revealed by solid-state ^{13}C NMR spectroscopy, *Geoderma* 136 (2006) 331-341.
- Hildemann L. M., Markowski G. R., Cass G. R. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol, *Environmental Science and Technology* 25 (1991) 744-759.
- Ho S. S. H., Yu J. Z. Determination of airborne carbonyls: Comparison of a thermal desorption/GC method with the standard DNPH/HPLC method, *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 862-870.
- Holes A., Eusebi A., Grosjean D., Allen D. T. FTIR analysis of aerosol formed in the photooxidation of 1,3,5-trimethylbenzene, *Aerosol Science and Technology* 26 (1997) 516-526.
- Horvath H. Estimation of the average visibility in central Europe, *Atmospheric Environment* 29 (1994) 241-246.
- Hsu F.-F., Turk J. Structural determination of sphingomyelin by tandem mass spectrometry with electrospray ionization, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 11 (2000) 437-449.
- IARC (International Agency for Research on Cancer, World Health Organization). Overall evaluations of carcinogenicity and updating of IARC monographs, *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risk of chemicals to humans* Volume 1-42, Suppl 7 (1987).
- IARC (International Agency for Research on Cancer, World Health Organization). Re-Evaluation of Some Organic Chemicals, Hydrazine and Hydrogen Peroxide, *IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans* Volume 71 (1999).
- Iimuna Y., Müller C., Böge O., Gnauk T., Herrmann H. The formation of organic sulfate esters in the limonene ozonolysis secondary organic aerosol (SOA) under acidic conditions, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 5571-5583.
- IMF (International Monetary Funds). Marché pétrolier : la stabilité n'est pas pour demain, *FMI Bulletin* 34 - 2 mai 2005 (2005) 108.
- IPCC (International Panel on Climate Change). In: *The Scientific Basis, Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report* [Houghton J. T., Ding Y., Griggs D. J., Noguer M., van der Linden P. J., Dai X., Maskell K., Johnson C. A. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2001).
- IPCC (International Panel on Climate Change). Forster, P., V. Ramaswamy, P. Artaxo, T. Berntsen, R. Betts, D.W. Fahey, J. Haywood, J. Lean, D.C. Lowe, G. Myhre, J. Nganga, R. Prinn, G. Raga, M. Schulz and R. Van Dorland, 2007: Changes in Atmospheric Constituents and in Radiative Forcing. In: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* [Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K. B., Tignor M., Miller H. L. (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2007).
- Ishii S., Hisamatsu Y., Inazu K., Kadoi M., Aika K.-I. Ambient measurement of nitrophenylenes and possibility of nitrophenylene formation by atmospheric reaction, *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 1893-1899.
- Jacobson M. C., Hansson H.-C., Noone K. J., Charlson R. J. Organic atmospheric aerosols: Review and state of the art, *Reviews of Geophysics* 38 (2000) 267-294.
- Jacobson M. Z., Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming, *Journal of Geophysical Research* 107 (2002) D19 4410.
- Jaenicke R. Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere, *Science* 308 (2005) 73.
- Jaffrezo J. L., Aymoz, G., Delaval C., Cozic J. Seasonal variations of the water soluble organic carbon mass fraction of aerosol in two valleys of the French Alps, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 2809-2821.

Références

- Jakober C. A., Charles M. J., Kleeman, M. J.; Green G. G. LC-MS analysis of carbonyl compounds and their occurrence in diesel emissions, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 5086-5093.
- Jang M., Kamens R. M. Characterization of secondary aerosol from the photooxidation of toluene in the presence of NO_x and 1-propene, *Environmental Science and Technology* 35 (2001a) 3626-3639.
- Jang M., Kamens R. M., Atmospheric secondary aerosol formation by heterogeneous reactions of aldehydes in the presence of a sulfuric acid aerosol catalyst, *Environmental Science and Technology* 35 (2001b) 4758-4766.
- Jang M., Czoschke N. M., Lee S., Kamens R. M. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions, *Science* 298 (2002) 814-817.
- Jaoui M., Kleindienst T. E., Lewandowski M., Edney E. O. Identification and Quantification of Aerosol Polar Oxygenated Compounds Bearing Carboxylic or Hydroxyl Groups. 1. Method Development, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 4765-4778.
- Jaoui M., Kleindienst T. E., Lewandowski M., Offenberg J. H., Edney E. O. Identification and Quantification of Aerosol Polar Oxygenated Compounds Bearing Carboxylic or Hydroxyl Groups. 2. Organic Tracer Compounds from Monoterpenes, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 5661-5673.
- Jayne J. T., Leard D. C., Zhang X., Davidovits P., Smith K. A., Kolb C. E., Worsnop D. R. Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles, *Aerosol Science and Technology* 33 (2000) 49-70.
- Jennings K. R. Collision-induced decompositions of aromatic molecular ions, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 1 (1968) 227-235.
- Jones E. A., Lockyer N. P., Vickerman J. C. Suppression and enhancement of non-native molecules within biological systems, *Applied Surface Science* 252 (2006) 6727-6730.
- Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prevot A. S. H., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi R., Baltensperger U. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols, *Science* 303 (2004) 1659-1662.
- Kallio M., Hyötyläinen T., Lehtonen M., Jussila M., Hartonen K., Shimmo M., Riekkola M.-L. Comprehensive two-dimensional gas chromatography in the analysis of urban aerosols, *Journal of Chromatography A* 1019 (2003) 251-260.
- Kanakidou M., Seinfeld J. H., Pandis S. N., Barnes I., Dentener F. J., Facchini M. C., Van Dingenen R., Ervens B., Nenes A., Nielsen C. J., Swietlicki E., Putaud J.-P., Blkanski Y., Horth J., Moortgat G. K., Winterhalter R., Myhre C. E. L., Tsigaridis K., Vignati E., Stephanou E. G., Wilson J. Organic aerosol and global climate modelling: A review, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 1053-1123.
- Kanawati B., Herrmann F., Joniec S., Winterhalter R., Moortgat G. K. Mass spectrometric characterization of b-caryophyllene ozonolysis products in the aerosol studied using an electrospray triple quadrupole and time-of-flight analyzer hybrid system and density functional theory, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 22 (2008) 165-186.
- Kaplan I. R., Gordon R. J. Non-fossil-fuel fine-particle organic carbon aerosols in Southern California determined during the Los Angeles aerosol characterization and source apportionment study, *Aerosol Science and Technology* 21 (1994) 343-359.
- Karagulian F., Scott Lea A., Dilbeck C. W., Finlayson-Pitts B. J. A new mechanism for ozonolysis of unsaturated organics on solids: phosphocholines on NaCl as a model for sea salt particles, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10 (2008) 528-541.
- Karas M., Hillenkamp F. Laser desorption ionization of proteins with molecular masses exceeding 10 000 Daltons, *Analytical Chemistry* 60 (1988) 2299-2301.

- Kaufman Y. J., Tanre D., Boucher O. A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature* 419 (2002) 215-223.
- Kaufman Y. J., Koren I., Remer L. A., Rosenfeld D., Rudich Y. The effect of smoke, dust, and pollution aerosol on shallow cloud development over the Atlantic Ocean, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (2005) 11207-11212.
- Kaufman Y. J., Koren I. Smoke and pollution aerosol effect on cloud cover, *Science* 313 (2006) 655-658.
- Kauppila T. J., Kotiaho T., Kostianen R., Bruins A. P. Negative ion-atmospheric pressure photoionization-mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 15 (2004) 203-211.
- Kawamura K. Identification of C₂-C₁₀ ω-oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C₂-C₃ α-dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS, *Analytical Chemistry* 65 (1993) 3505-3511.
- Kawamura K., Kasukabe H., Barrie L. A. Source and reaction pathways of dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: one year of observations, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 1709-1722.
- Kawanaka Y., Sakamoto K., Wang N., Yun S.-J. Simple and sensitive method for determination of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons in diesel exhaust particles by gas chromatography-negative ion chemical ionisation tandem mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1163 (2007) 312-317.
- Ke L., Ding X., Tanner R. L., Schauer J. J., Zheng M. Source contributions to carbonaceous aerosols in the Tennessee Valley region, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 8898-8923.
- Kerbale P. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry, *Journal of Mass Spectrometry* 35 (2000) 804-817.
- Kiehl J.T., Rodhe H. Modeling geographical and seasonal forcing due to aerosols. *Proceedings of the Dahlem Work Shop on Aerosol Forcing of Climate* (Charlson R.J., Heintzenberg J. Eds.), John Wiley and Sons (1995).
- Kim J., Shon H. K., Jung D., Moon D. W., Han S. Y., Lee T. G. Quantitative chemical derivatization technique time-of-flight secondary ion mass spectrometry for surface amine groups on plasma-polymerized ethylenediamine film, *Analytical Chemistry* 77 (2005) 4137-4141.
- Kim E., Hopke P. K. Source identifications of airborne fine particles using positive matrix factorization and U.S. environmental protection agency positive matrix factorization, *Journal of the Air and Waste Management Association* 57 (2007) 811-819.
- King R., Bonfiglio R., Fernande-Metzler C., Miller-Stein C., Olah T. Mechanistic investigation of ionization suppression in electrospray ionization, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 11 (2000) 942-950.
- Kiss G., Varga B., Gelencsér A., Krivacsy Z., Molnar A., Alsberg T., Persson L., Hansson H.-C., Facchini M. C. Characterisation of polar organic compounds in fog water, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 2193-2200.
- Kiss G., Tombacz E., Varga B., Alsberg T., Persson L. Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from the atmospheric aerosol, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3783-3794.
- Koehler C. A., Fillo J. D.; Ries K. A., Sanchez J. T., De Haan D. O. Formation of secondary organic aerosol by reactive condensation of furandiones, aldehydes, and water vapor onto inorganic aerosol seed particles, *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 5064-5072.
- Koepfler A., Quintana J. B., Reemtsma T. Operational options to reduce matrix effects in liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry analysis of aqueous environmental samples, *Journal of Chromatography A* 1067 (2005) 153-160.

Références

- Kohler M., Heeb N. V. Determination of nitrated phenolic compounds in rain by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 3115-3121.
- Kolliker S., Oehme M., Dye C. Structure elucidation of 2,4-dinitrophenylhydrazone derivatives of carbonyl compounds in ambient air by HPLC/MS and multiple MS/MS using atmospheric chemical ionization in the negative ion mode, *Analytical Chemistry* 70 (1998) 1979-1985.
- Kostiainen R., Kotiaho T., Kuuranne T., Auriola S. Liquid chromatography/atmospheric pressure ionization-mass spectrometry in drug metabolism studies, *Journal of Mass Spectrometry* 38 (2003) 357-372.
- Kujawinski E. B. Electrospray ionization Fourier Transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (ESI FT-ICR MS): Characterization of complex environmental mixtures, *Environmental Forensics* 3 (2002) 207-216.
- Kubatova A., Vermeylen R., Claeys M., Cafmeyer J., Maenhaut W., Roberts G., Artaxo P. Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds, *Atmospheric Environment* 34 (2000) 5037-5051.
- Künzli N., Kaiser R., Medina S., Studnicka M., Chanel O., Filliger P., Herry M., Horak F. Jr., Puybonnieux-Textier V., Quénel P., Schneider J., Seethaler R., Vergnaud J.-C., Sommer H. Public-health impact of outdoor and traffic-related air pollution: a European assessment. *The Lancet* 356 (2000) 795-801.
- Lacey M. J., Macdonald C. G. Constant neutral spectrum in mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 51 (1979) 691-695.
- Lafleur A. L., Taghizadeh K., Howard J. B., Anacleto J. F., Quilliam M. A. Characterization of flame-generated C₁₀ to C₁₆₀ polycyclic aromatic hydrocarbons by atmospheric-pressure chemical ionization mass spectrometry with liquid introduction via heated nebulizer interface, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 7 (1996) 276-286.
- Lanz V. A., Alfarra M. R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C., Prévôt A. S. H. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007) 1503-1522.
- Lanz V. A., Alfarra M. R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C., Szidat S., Wehrli M. N., Wacker L., Weimer S., Caseiro A., Puxbaum H., Prevot A. S. H. Source attribution of submicron organic aerosols during wintertime inversions by advanced factor analysis of aerosol mass spectra, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 2144-220.
- Leinonen A., Kuuranne T., Kostiainen R., Liquid chromatography/mass spectrometry in anabolic steroid analysis - optimization and comparison of three ionization techniques: electrospray ionization, atmospheric pressure chemical ionization and atmospheric pressure photoionization, *Journal of Mass Spectrometry* 37 (2002) 693-698.
- Le Lacheur M. R., Sonnenberg B. L., Singer C. P., Christman F. R., Charles M. J. Identification of carbonyl compounds in environmental samples, *Environmental Science and Technology* 27 (1993) 2745-2753.
- Lelieveld J., Berresheim H., Borrmann S., Crutzen P. J., Dentener F. J., Fischer H., Feichter H., Flatau P. J., Heland J., Holzinger R., Korrman R., Lawrence M. G., Levin Z., Markowicz K. M., Mihalopoulos N., Minikin A., Ramanathan V., de Reus M., Roelofs G. J., Scheeren H. A., Sciare J., Schlager H., Schultz M., Siegmund P., Steil B., Stephanou E. G., Stier P., Traub M., Warnecke C., Williams J., Ziereis H. Global air pollution crossroads over the Mediterranean, *Science* 298 (2002) 794-799.
- Le Monde. La Californie bannit progressivement les feux de cheminée, Mulard C. *Le Monde* (2008) édition du 27 avril 2008.

- Letzel T., Pöschl U., Rosenberg E., Grasserbauer M., Niessner R. In-source fragmentation of partially oxidized mono- and polycyclic aromatic hydrocarbons in atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry coupled to liquid chromatography, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 13 (1999) 2456-2468.
- Lewandowski M., Jaoui M., Offenberg J. H., Kleindienst T., Edney E. O., Sheesley R. J., Schauer J. J. Primary and secondary contributions to ambient PM in the Midwestern United States, *Environmental Science and Technology* 42 (2008) 3303-3309.
- Li L., Zhao Z., Huang W., Peng P., Sheng G., Fu J. Characterization of humic acids fractionated by ultrafiltration, *Organic Geochemistry* 35 (2004) 1025-1037.
- Li Y.-C., Yu J. Z. Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, ω -oxo-carboxylic acids, midchain ketocarboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 7616-7624.
- Li C., Taneda S., Suzuki A. K., Furuta C., Watanabe G., Taya K. Estrogenic and anti-androgenic activities of 4-nitrophenol in diesel exhaust particles, *Toxicology and Applied Pharmacology* 217 (2006) 1-6.
- Liang H. R., Foltz R. L., Meng M., Bennett P. Ionization enhancement in atmospheric pressure chemical ionization and suppression in electrospray ionization between target drugs and stable-isotope-labelled internal standards in quantitative liquid chromatography/tandem mass spectrometry, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 17 (2003) 2815-2821.
- Lioussé C., Penner J. E., Chuang C., Walton J. J., Eddleman H. A global three-dimensional model study of carbonaceous aerosols, *Journal of Geophysical Research* 101 (1996) D14 19411-19432.
- Little J. L. Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them, *Journal of Chromatography A* 844 (1999) 1-22.
- Loi sur l'air. Loi n° 96-1236 du 30 décembre 1996 (1996).
- Lough G. C., Christensen C. G., Schauer J. J., Tortorelli J., Mani E., Lawson D. R., Clark N. N., Gabele P. A. Development of molecular marker source profiles for emissions from on-road gasoline and diesel vehicle fleets, *Journal of the Air and Waste Management Association* 57 (2007a) 1190-1199.
- Lough G. C., Schauer J. J. Sensitivity of source apportionment of urban particulate matter to uncertainty in motor vehicle emissions profiles, *Journal of the Air and Waste Management Association* 57 (2007b) 1200-1213.
- Lukacs H., Gelencsér A., Hammer S., Puxbaum H., Pio C., Legrand M., Kasper-Giebl A., Handler M., Limbeck A., Simpson D., Preunkert S. Seasonal trends and possible sources of brown carbon based on 2-year aerosol measurement at six sites in Europe, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) D23S18.
- Lurmann F. W., Wexler A. S., Pandis S. N., Musarra S., Kumar N., Seinfeld J. H. Modelling urban and regional aerosols-II. Application to California's south coast air basin, *Atmospheric Environment* 31 (1997) 2695-2715.
- Lüttke J., Scheer V., Levsen K., Wunsch G., Cape J. N., Hargreaves K. J., Storeton-West R. L., Acker K., Wieprecht W., Jones B. Occurrence and formation of nitrated phenols in and out of cloud, *Atmospheric Environment* 31 (1997a) 2637-2648.
- Lüttke J., Levsen K. Phase partitioning of phenol and nitrophenols in clouds, *Atmospheric Environment* 31 (1997b) 2649-2655.
- Luxenhofer O., Schneider M., Dambach M., Ballschmitter K. Semivolatile long chain C₆-C₁₇ alkyl nitrates as trace compounds in air, *Chemosphere* 33 (1996) 393-404.
- Marchand N. Étude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : Cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développement analytique, *Thèse* (2003).

Références

- Marchand N., Besombes J. L., Chevron N., Masclet P., Aymoz G., Jaffrezo J. L. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmospheres of two French alpine valleys : sources and temporal patterns, *Atmospheric Chemistry and Physics* 4 (2004) 1167-1181.
- Maria S. F., Russell L. M., Turpin B. J., Porcja R. J. FTIR measurements of functional groups and organic mass in aerosol samples over the Caribbean, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 5185-5196.
- Marsman J. H., Wildschut J., Evers P., de Koning S., Heeres H. J. Identification and classification of components in flash pyrolysis oil and hydrodeoxygenated oils by two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1188 (2008) 17-25.
- Matta E., Facchini M. C., Decesari S., Mircea M., Cavalli F., Fuzzi S., Putaud J.-P., Dell'Acqua A. Mass closure on the chemical species in size-segregated atmospheric aerosol collected in an urban area of the Po Valley, Italy, *Atmospheric Chemistry and Physics* 3 (2003) 623-637.
- Matthews R. D., Estimated permissible levels, ambient concentrations, and adverse effects of the nitrogenous products of combustion: The cyanides, nitro-olefins, and nitroparaffins, *Journal of Combustion Toxicology* 7 (1980) 157-172.
- Matuszewski B. K., Constanzer M. L., Chavez-Eng C. M. Matrix effect in quantitative LC/MS/MS analyses of biological fluids: a method for determination of finasteride in human plasma at picogram per milliliter concentrations, *Analytical Chemistry* 70 (1998) 882-889.
- McDonald J. D., Barr E. B., White R. K., Chow J. C., Shauer J. J., Zielinska B., Grosjean E. Generation and characterization of four dilution of diesel engine exhaust for a subchronic inhalation study, *Environmental Science and Technology* 38 (2004) 2513-2522.
- McFiggans G., Artaxo P., Baltensperger U., Coe H., Facchini M. C., Feingold G., Fuzzi S., Gysel M., Laaksonen A., Lohmann U., Mentel T. F., Murphy D. M., O'Dowd C. D., Snider J. R., Weingartner E. The effect of physical and chemical aerosol properties on warm cloud droplet activation, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 2593-2649.
- McMurry P.H. A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment* 34 (2000) 1959-1999.
- McLafferty F. W., Bockhoff F. M. Separation/identification system for complex mixtures using mass separation and mass spectral characterization, *Analytical Chemistry* 50 (1978) 69-76.
- Metcalfe L. D., Schmitz A. A. Rapid preparation of fatty acid esters for gas chromatographic analysis, *Analytical Chemistry* 33 (1961) 363-364.
- Ministry of Health (England). Mortality and morbidity during the London fog of December 1952. *Reports on Public Health and Medical Subjects* No 95. London: HMSO (1954).
- Mircea M., Facchini M. C., Decesari S., Cavalli F., Emblico L., Fuzzi S., Vestin A., Rissler J., Swietlicki E., Frank G., Andreae M. O., Maenhaut W., Rudich Y., Artaxo P. Importance of the organic aerosol fraction for modelling aerosol hygroscopic growth and activation: a case study in the Amazon Basin, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 3111-3126.
- Miyayama T., Tsou P.-S., Fung S.-M., Fung H.-L. Simultaneous determination of nitroglycerin and dinitrate metabolites in metabolism studies using liquid chromatography-mass spectrometry with electrospray ionization, *Journal of Chromatography B* 835 (2006) 21-26.
- Moretti F., Tagliavini E., Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S. NMR functional group analysis extended to carboxylic acids and ketones providing an insight into chemical ageing of SOA, *European Aerosol Conference* (2007) Salzburg.
- Munson M. S. B., Field F. H. Chemical ionization mass spectrometry I. General introduction, *Journal of the American Chemical Society* 88 (1968) 2621-2630.
- Muthuramu K., Shepson P. B., O'Brien J. M. Preparation, analysis, and atmospheric production of multifunctional organic nitrates, *Environmental Science and Technology* 27 (1993) 1117-1124.

- Mylonas T. D., Allen D. T., Ehrman S. H., Pratsinis S. E. The sources and size distribution of organonitrates in Los Angeles aerosol, *Atmospheric Environment* 25A (1991) 2855-2861.
- Na K., Song C., Cocker D. R. III. Formation of secondary organic aerosol from the reaction of styrene with ozone in the presence and absence of ammonia and water, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 1889-1900.
- Nel A. E., Diaz-Sanchez D., Li N. The role of particulate pollutants in pulmonary inflammation and asthma: evidence for the involvement of organic chemicals and oxidative stress. *Current Opinion in Pulmonary Medicine* 7 (2001) 20-26.
- Nelson P. N., Baldock J. A. Estimating the molecular composition of a diverse range of natural organic materials from solid-state ¹³C NMR and elemental analyses, *Biogeochemistry* 72 (2005) 1-34.
- Niessen W. M. A., Tinke A. P. Liquid chromatography-mass spectrometry General principles and instrumentation, *Journal of Chromatography A* 703 (1995) 37-57.
- Niessen W. M. A. State-of-the-art in liquid chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 856 (1999) 179-197.
- Niessen W. M. A. MS-MS and MSⁿ, dans *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Lindon J. C., Tranter G. E., Holmes J. L. Eds.) Academic Press, Elsevier (2000a) 1404-1410.
- Niessen W. M. A. Atmospheric pressure ionization in mass spectrometry, dans *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry* (Lindon J. C., Tranter G. E., Holmes J. L. Eds.) Academic Press, Elsevier (2000b) 18-24.
- Noyes Dotter R., Smith C. H., Young M. K., Kelly P. B., Jones A. D., McCauley E. M., Chang D. P. Y. Laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons, *Analytical Chemistry* 68 (1996) 2319-2324.
- O'Brien J. M., Shepson P. B., Wu Q., Biesenthal T., Bottenheim J. W., Wiebe H. A., Anlauf K. G., Brickell P. Production and distribution of organic nitrates, and their relationship to carbonyl compounds in an urban environment, *Atmospheric Environment* 31 (1997) 2059-2069.
- O'Dowd C. D., Facchini M. C., Cavalli F., Ceburnis D., Mircea M., Decesari S., Fuzzi S., Yoon Y. J., Putaud J.-P. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature* 431 (2004) 676-680.
- OECD (Organization for economic cooperation and development). Environmental data : Air, *Compendium 2006/2007*, F. Zegel (2007).
- Offenberg J. H., Lewis C. W., Lewandowski M., Jaoui M., Kleindienst T. E., Edney E. O. Contributions of toluene and α -pinene to SOA formed in an irradiated toluene/ α -pinene/NO_x/Air mixture: Comparison of results using ¹⁴C content and SOA organic tracer methods, *Environmental Science and Technology* 41 (2007) 3972-3976.
- Olariu R. I., Klotz B., Barnes I., Becker K. H., Mocanu R. FT-IR study of the ring-retaining products from the reaction of OH radicals with phenol, *o*-, *m*- and *p*-cresol, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 3685-3697.
- Oliveira T. S., Pio C., Alves C. A., Silvestre A. J. D., Evtyugina M., Afonso J. V., Fialho P., Legrand M., Puxbaum H., Gelencsér A. Seasonal variation of particulate lipophilic organic compounds at nonurban sites in Europe, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) D23S09.
- Oros D. R., Simoneit B. R. T. Identification and emission rates of molecular tracers in coal smoke particulate matter, *Fuel* 79 (2000) 515-536.
- Oros D. R., Simoneit B. R. T., Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 1. Temperate climate conifers, *Applied Geochemistry* 16 (2001a) 1513-1544.
- Oros D. R., Simoneit B. R. T., Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning Part 2. Deciduous trees, *Applied Geochemistry* 16 (2001b) 1545-1565.

Références

- Pace G., di Sarra A., Meloni D., Piacentino S., Chamard P. Aerosol optical properties at Lampedusa (Central Mediterranean). 1. Influence of air transport and identification of different aerosol types, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 697-713.
- Pachauri R. K. *Acceptance Speech for the Nobel Peace Prize Awarded to the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC)* (2007).
- Palen E. J., Allen D. T., Pandis S. N., Paulson S., Seinfeld J. H., Flagan R. C. Fourier transform infrared analysis of aerosol formed in the photooxidation of 1-octene, *Atmospheric Environment* 27A (1993) 1471-1477.
- Penner J. E., Quaas J., Storelvmo T., Takemura T., Boucher O., Guo H., Kirkevåg A., Kristjansson J. E., Seland O. Model intercomparison of indirect aerosol effects, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 3391-3405.
- Pickle T., Allen D. T., Pratsinis S. E. The sources and size distributions of aliphatic and carbonyl carbon in Los Angeles aerosol, *Atmospheric Environment* 24A (1990) 2221-2228.
- Pio C., Alves C. A., Duarte A. C. Organic components of aerosols in a forested area of central Greece, *Atmospheric Environment* 35 (2001a) 389-401.
- Pio C., Alves C. A., Duarte A. C. Identification, abundance and origin of atmospheric organic particulate matter in a Portuguese rural area, *Atmospheric Environment* 35 (2001b) 1365-1375.
- Pope, C. A. III. Averse effects of air pollutants in a non-smoking population, *Toxicology* 111 (1996) 149-155.
- Pörschmann J. P., J. Extraction of polar and hydrophobic pollutants using accelerated solvent extraction (ASE), *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 364 (1999) 643-644.
- Prospero J. M., Lamb P. J. African droughts and dust transport to the Caribbean: Climate change implications, *Science* 302 (2003) 1024-1027.
- Puig D., Silgoner I., Grasserbauer M., Barcelo D. Part-per-trillion level determination of priority methyl-, nitro-, and chlorophenols in river water samples by automated on-line liquid/solid extraction followed by liquid chromatography/mass spectrometry using atmospheric pressure chemical ionization and ion spray interfaces, *Analytical Chemistry* 69 (1997) 2756-2761.
- Pun B. K., Seigneur C. Investigative modelling of new pathways for secondary organic aerosol formation, *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007) 2199-2216.
- Purcell J. M., Hendrickson C. L., Rodgers R. P., Marshall A. G. Atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for complex mixture analysis, *Analytical Chemistry* 78 (2006) 5906-5912.
- Putaud J.-P., Raes F., Van Dingenen R., Brüggemann E., Facchini M.-C., Decesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hüglin C., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Mihalopoulos N., Müller K., Querol X., Rodriguez S., Schneider J., Spindler G., ten Brink H., Tørseth K., Wiedensohler A. A European aerosol phenomenology-2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2579-2595.
- Qu J., Liang Q., Luo G., Wang Y. Screening and identification of glycosides in biological samples using energy-gradient neutral loss scan and liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 2239-2247.
- Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J.-P., Seinfeld J. H., Adams P. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment* 34 (2000) 4215-4240.
- Ramanathan V., Crutzen P. J., Kiehl J. T., Rosenfeld D. Aerosols, climate and the hydrological cycle, *Science* 294 (2001) 2119-2124.
- Ramanathan V., Chung C., Kim D., Bettge T., Buja L., Kiehl J. T., Washington W. M., Fu Q., Sikka D. R., Wild M. Atmospheric brown clouds: Impacts on South Asian climate and hydrological cycle, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102 (2005) 5326-5333.

- Reemtsma T. The use of liquid chromatography-atmospheric pressure ionization-mass spectrometry in water analysis - Part II: Obstacles, *Trends in Analytical Chemistry* 20 (2001) 533-542.
- Reemtsma T. Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants, *Journal of Chromatography A* 1000 (2003) 477-501.
- Reemtsma T., These A., Springer A., Linscheid M. Fulvic acids as transition state of organic matter: indications from high resolution mass spectrometry, *Environmental Science and Technology* 40 (2006a) 5839-5845.
- Reemtsma T., These A., Venkatachari P., Xia X., Hopke P. K., Springer A., Linscheid M. Identification of fulvic acids and sulphated and nitrated analogues in atmospheric aerosol by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 78 (2006b) 8299-8304.
- Reemtsma T., These A., Springer A., Linscheid M. Differences in the molecular composition of fulvic acid size fractions detected by size-exclusion chromatography-on line Fourier transform ion cyclotron (FTICR-) mass spectrometry, *Water Research* 42 (2008) 63-72.
- Reff A., Turpin B. J., Porcja R. J., Giovenetti R., Cui W., Weisel C. P., Zhang J., Kwon J., Alimokhtari S., Maberti S., Colome S., Winer A., Shendell D., Jones J., Farrar C. Functional group characterization of indoor, outdoor, and personal PM_{2.5}: results from RIOPA, *Indoor Air* 15 (2005) 53-61.
- Reff A., Turpin B. J., Offenberg J. H., Weisel C. P., Zhang J., Morandi M., Stock T., Colome S., Winer A. A functional group characterization of organic PM_{2.5} exposure: results from the RIOPA study, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 4585-4598.
- Reinhardt A., Emmenegger C., Gerrits B., Panse C., Dommen J., Baltensperger U., Zenobi R., Kalberer M. Ultrahigh mass resolution and accurate mass measurements as a tool to characterize oligomers in secondary organic aerosols, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 4074-4082.
- Reisen F., Aschmann S. M., Atkinson R., Arey J. 1,4-hydroxycarbonyl products of the OH radical initiated reactions of C₅-C₈ n-alkanes in the presence of NO, *Environmental Science and Technology* 39 (2005) 4447-4453.
- Resanka T. Analysis of polyunsaturated fatty acids using high performance liquid chromatography - atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry, *Journal of High Resolution Chromatography* 23 (2000) 338-342.
- Reynolds J. C., Last D. J., McGillen M., Nijss A., Horn A. B., Percival C., Carpenter L. J., Lewis A. C. Structural analysis of oligomeric molecules formed from the reaction products of oleic acid ozonolysis, *Environmental Science and Technology* 40 (2006) 6674-6681.
- Rissler J., Vestin A., Swietlicki E., Fisch G., Zhou J., Artaxo P., Andreae M. O. Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 471-491.
- Robb D. B., Covey T. R., Bruins A. P. Atmospheric pressure photoionization: an ionization method for liquid chromatography-mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 72 (2000) 3653-3659.
- Robinson A. L., Donahue N. M., Shrivastava M. K., Weitkamp E. A., Sage A. M., Grieshop A. P., Lane T. E., Pierce J. R., Pandis S. N. Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging, *Science* 315 (2007) 1259-1262.
- Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Sources of fine organic aerosols 2. Noncatalyst and catalyst-equipped automobiles and heavy-duty diesel trucks, *Environmental Science and Technology* 27 (1993a) 636-651.
- Rogge, W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R., Simoneit B.R.T. Sources of fine Organic Aerosol. 4. Particulate abrasion products from leaf surfaces of urban plants, *Environmental Science and Technology* 27 (1993b) 2700-2711.

Références

- Rotzsche H. Gas chromatographic analysis of fatty acid salts, *Journal of Chromatography* 552 (1991) 281-288.
- Rouessac F., Rouessac A. Chemical analysis - Modern instrumentation methods and techniques - 2nd edition (translated by Rouessac F., Rouessac A., Brooks S.), *John Wiley & Sons Publishers, Wiley-Interscience* (2007).
- Rudich Y. Laboratory perspectives on the chemical transformations of organic matter in atmospheric particles, *Chemical Reviews* 103 (2003) 5097-5124.
- Rudich Y., Donahue N. M.; Mentel, T. F. Aging of organic aerosol: Bridging the gap between laboratory and field studies, *Annual Reviews of Physical Chemistry* 58 (2007) 321-352.
- Ruellan S., Cachier H. Characterisation of fresh particulate vehicular exhausts near a Paris high flow road, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 453-468.
- Rushdi A. I., Al-Zarban S., Simoneit B. R. T. Chemical compositions and sources of organic matter in fine particles of soils and sands from the vicinity of Kuwait City, *Environmental Monitoring and Assessment* 120 (2006) 537-557.
- Russell L. M. Aerosol organic-mass-to-organic-carbon ratio measurements, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 2982-2987.
- Sagebiel C. J., Zielinska B., Pierson R. W., Gertler W. A. Real-world emissions and calculated reactivities of organic species from motor vehicles, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 2287-2296.
- Salma I., Ocskay R., Chi X., Maenhaut W. Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 4106-4118.
- Samet J. M., Dominici F., Curriero F. C., Coursac I., Zeger S. L. Fine particulate air pollution and mortality in 20 U.S. cities, 1987-1994, *New England Journal of Medicine* 343 (2000) 1742-1757.
- Sanchez-Ochoa A., Kesper-Giebl A., Puxbaum H., Gelencsér A., Legrand M., Pio C. Concentration of atmospheric cellulose: A proxy for plant debris across a west-east transect over Europe, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) D23S08.
- Sangiori E., Curatolo M., Assini W., Bozzoni E. Application of neutral loss mode in liquid chromatography-mass spectrometry for the determination of corticosteroids in bovine urine, *Analytica Chimica Acta* 483 (2003) 259-267.
- Sato K., Hatakeyama S., Imamura T. Secondary organic aerosol formation during the photooxidation of toluene: NO_x dependence of chemical composition, *Journal of Physical Chemistry A* 111 (2007) 9796-9808.
- Sax M. Analysis of the chemical composition of secondary aerosol, *Thèse* (2005).
- Sax M., Zenobi R., Baltensperger U., Kalberer M. Time resolved infrared spectroscopic analysis of aerosol formed by photo-oxidation of 1,3,5-trimethylbenzene and α -pinene, *Aerosol Science and Technology* 39 (2006) 822-830.
- Saxena P., Hildemann L. M. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry* 24 (1996) 57-109.
- Schauer J. J., Rogge W. F., Hildemann L. M., Mazurek M. A., Cass G. R. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 3837-3855.
- Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources 1. C₁ through C₂₉ organic compounds from meat charbroiling, *Environmental Science and Technology* 33 (1999a) 1566-1577.

- Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources 2. C₁ through C₃₀ organic compounds from medium duty diesel trucks, *Environmental Science and Technology* 33 (1999b) 1578-1587.
- Schauer J. J., Cass G. R. Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environmental Science and Technology* 34 (2000) 1821-1832.
- Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources 3. C₁-C₂₉ organic compounds from fireplace combustion of wood, *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 1716-1728.
- Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources 5. C₁-C₃₂ organic compounds from gasoline-powered motor vehicles, *Environmental Science and Technology* 36 (2002a) 1169-1180.
- Schauer J. J., Kleeman M. J., Cass G. R., Simoneit B. R. T. Measurement of emissions from air pollution sources 4. C₁-C₂₇ organic compounds from cooking with seed oils, *Environmental Science and Technology* 36 (2002b) 567-575.
- Schauer J. J., Mader B. T., Deminter J. T., Heidemann G., Bae M. S., Seinfeld J. H., Flagan R. C., Cary R. A., Smith D., Huebert B. J., Bertram T., Howell S., Kline J. T., Quinn P., Bates T., Turpin B., Lim H. J., Yu J. Z., Yang H., Keywood M. D. ACE-Asia intercomparison of a thermo-optical method for the determination of particle-phase organic and elemental carbon, *Environmental Science and Technology* 37 (2003) 993-1001.
- Schneider M., Ballschmitter K. C₃-C₁₄-alkyl nitrates in remote south Atlantic air, *Chemosphere* 38 (1999) 233-244.
- Schuhmacher W., Geiger J., Hoffmann T., Klockow D., Korte E.-H. Application of gas chromatography-cryocondensation-Fourier transform infrared spectroscopy and gas chromatography-mass spectrometry to the identification of gas phase reaction products from the α -pinene / ozone reaction, *Journal of Chromatography A* 864 (2003) 299-314.
- Schwartz J. C., Wade A. P., Enke, C. G., Cooks, G. R. Systematic delineation of scan modes in multidimensional mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 62 (1990) 1809-1818.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N. Atmospheric Chemistry and Physics : From air pollution to climate change, *John Wiley & Sons Publishers, Wiley-Interscience* (1998).
- Seinfeld J. H., Pankow J. F. Organic atmospheric particulate material, *Annual Reviews of Physical Chemistry* 54 (2003) 121-140.
- Sempéré R., Kawamura K. Trans-hemispheric contribution of C₂-C₁₀ α , ω -dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions, *Global Biogeochemical Cycles* 17 (2003) 1069-1083.
- Sheen J. F., Her G. R. Application of pentafluorophenyl hydrazine derivatives to the analysis of nabumetone and testosterone in human plasma by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 380 (2004) 891-897.
- Shimmo M., Anttila P., Hartonen K., Hyötyläinen T., Paatero J., Kulmala M., Riekkola M.-L. Identification of organic compounds in atmospheric aerosol particles by on-line supercritical fluid extraction-liquid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A* 1022 (2004) 151-159.
- Simoneit B. R. T. Eolian particulates from oceans and rural areas, their lipids, fulvic and humic acids and residual carbon, *Physics and Chemistry of the Earth* 12 (1980) 343-352.
- Simoneit B. R. T. Organic matter of troposphere - III. Characterization and sources of petroleum and pyrogenic residues in aerosols over the western United States, *Atmospheric Environment* 18 (1984) 51-67.

Références

- Simoneit B. R. T. Application of molecular marker analysis to vehicular exhaust for source reconciliations, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 22 (1985) 203-233.
- Simoneit B. R. T., Biomass burning – A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion, *Applied Geochemistry* 17 (2002) 129-162.
- Smith K. E. C., Jones K. C. Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation, *Science of the Total Environment* 246 (2000) 207-236.
- Smoydzin L., von Glasow R. Do organic surface films on sea salt aerosols influence atmospheric chemistry? –A model study, *Atmospheric Chemistry and Physics* 7 (2007) 5555-5567.
- Spaulding R., Frazey P., Rao X., Charles M. J. Measurement of hydroxy carbonyls and other carbonyls in ambient air using pentafluorobenzyl alcohol as a chemical ionization reagent, *Analytical Chemistry* 71 (1999) 3420-3427.
- Spaulding R., Charles M. J., Tuazon E. C., Lashley M. Ion trap mass spectrometry affords advances in the analytical and atmospheric chemistry of 2-hydroxy-2-methylpropanal, a proposed photooxidation product of 2-methyl-3-buten-2-ol, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 13 (2002) 530-542.
- Spicer C. W., Holdren M. W., Riggan R. M., Lyon T. F. Chemical composition and photochemical reactivity of exhaust from aircraft turbine engines, *Annales Geophysicae* 12 (1994) 944-955.
- Standley L. J., Simoneit B. R. T. Characterization of extractable plant wax, resin and thermally matured components in smoke particles from prescribed burns. *Environmental Science and Technology* 21 (1987) 163-169.
- Stephanou E. G., Stratigakis N. E. Determination of anthropogenic and biogenic organic compounds on airborne particles: flash chromatographic fractionation and capillary gas chromatographic analysis, *Journal of Chromatography* 644 (1993) 141-151.
- Stier P., Feichter J., Roeckner, E., Kloster, S., Esch, M. The evolution of the global aerosol system in a transient climate simulation from 1860 to 2100, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 3059-3076.
- Strader R., Lurmann F., Pandis S. N. Evaluation of secondary organic aerosol formation in winter, *Atmospheric Environment* 33 (1999) 4849-4863.
- Suess D. T., Prather K. A. Mass spectrometry of aerosols, *Chemical Reviews* 99 (1999) 3007-3035.
- Sullivan R. C., Prather K. A. Recent advances in our understanding of atmospheric chemistry and climate made possible by on-line aerosol analysis instrumentation, *Analytical Chemistry* 77 (2005) 3861-3886.
- Sunner J., Nicol G., Kerbale P. Factors determining relative sensitivity of analytes in positive mode atmospheric pressure ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 60 (1988) 1300-1307.
- Surratt J. D., Murphy S. M., Kroll J. H., Ng N. L., Hildebrandt L., Sorooshian A., Szmigielski R., Vermeylen R., Maenhaut W., Claeys M., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene, *Journal of Physical Chemistry A* 110 (2006) 9665-9690.
- Surratt J. D., Kroll J. H., Kleindienst T. E., Edney E. O., Claeys M., Sorooshian A., Ng N. L., Offenberg J. H., Lewandowski M., Jaoui M., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Evidence for organosulfates in secondary organic aerosols, *Environmental Science and Technology* 41 (2007a) 517-527.
- Surratt J. D., Lewandowski M., Offenberg J. H., Jaoui M., Kleindienst T. E., Edney E. O., Seinfeld J. H. Effect of acidity on secondary organic aerosol formation from isoprene, *Environmental Science and Technology* 41 (2007b) 5363-5369.
- Suzuki Y., Kawakami M., Akasaka K. ¹H NMR application for characterizing water-soluble organic compounds in urban atmospheric particles, *Environmental Science and Technology* 35 (2001) 2656-2664.

- Svenningsson B., Rissler J., Sweitlicki E., Mircea M., Bilde M., Facchini M. C., Decesari S., Fuzzi S., Zhou J., Monster J., Rosenorn T. Hygroscopic growth and critical supersaturations for mixed aerosol particles of inorganic and organic compounds of atmospheric relevance, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 1937-1952.
- Szidat S., Prévôt A. S. H., Sandradewi J., Alfarra M. R., Synal H.-A., Wacker L., Baltensperger U. Dominant impact of residential wood burning on particulate matter in Alpine valleys during winter, *Geophysical Research Letters* 34 (2007) L05820.
- Szopa S., Aumont B., Madronich S. Assessment of the reduction methods used to develop chemical schemes: building of a new chemical scheme for VOC oxidation suited to three-dimensional multiscale HOx-NOx-VOC chemistry simulations, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 2519-2538.
- Tagliavini E., Moretti F., Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S., Maenhaut W. Functional group analysis by H NMR/chemical derivatization for the characterization of organic aerosol from the SMOCC campaign, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 1003-1019.
- Tanaka K., Waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y., Yoshida T. Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of flight mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 2 (1988) 151-153.
- Tang L., Kerbale P. Dependence of ion intensity in electrospray mass spectrometry on the concentration of the analytes in the electrosprayed solution, *Analytical Chemistry* 65 (1993) 3654-3666.
- Taytard A. Environnement, systèmes de défense de l'appareil respiratoire, *respir.com* (2000) [<http://www.respir.com/doc/abonne/base/EnvironnementDefenses.asp>].
- Temime-Roussel B. M., A; Massiani, C.; Wortham, H. Evaluation of an annular denuder tubes for atmospheric PAH partitioning studies-1: evaluation of the trapping efficiency of gaseous PAHs, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1913-1924.
- Temime-Roussel B. M., A; Massiani, C.; Wortham, H. Evaluation of an annular denuder for atmospheric PAH partitioning studies-2: evaluation of mass and number particle losses, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 1925-1932.
- Thurman E. M., Ferrer I., Barcelo D. Choosing between atmospheric pressure chemical ionization and electrospray ionization interfaces for the HPLC/MS analysis of pesticides, *Analytical Chemistry* 73 (2001) 5441-5449.
- Tobias H. J., Beving E. D., Ziemann P. J., Sakurai H., Zuk M., McMurphy H. P., Zarling D., Waytulonis R., Kittelson B. D. Chemical analysis of diesel engine nanoparticles using a nano-DMA/Thermal desorption particle beam mass spectrometer, *Environmental Science and Technology* 35 (2001a) 2233-2243.
- Tobias H. J., Ziemann P. J. Kinetics of the gas-phase reactions of alcohols, aldehydes, carboxylic acids, and water with the C₁₃ stabilized Criegee intermediate formed from ozonolysis of 1-tetradecene, *Journal of Physical Chemistry A* 105 (2001b) 6129-6135.
- Tsyro S., Simpson D., Rarrason L., Klimont Z., Kupiainen K., Pio C., Yttri K. E. Modeling of elemental carbon over Europe, *Journal of Geophysical Research* 112 (2007) D23S19.
- Tuazon E. C., Aschmann S. M., Atkinson R. Products of the gas-phase reactions of the OH radical with 1-methoxy-2-propanol and 2-butoxyethanol, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) 3336-3345.
- Tuazon E. C., Aschmann S. M., Atkinson R. Products of the gas-phase reaction of the OH radical with the dibasic ester CH₃OC(O)CH₂CH₂CH₂C(O)OCH₃, *Environmental Science and Technology* 33 (1999) 2885-2890.

Références

- Tunved P., Hansson H.-C., Kerminen V.-M., Ström J., Dal Maso M., Lihavainen H., Viisanen Y., Aalto P. P., Komppula M., Kulmala M. High natural aerosol loading over boreal forests, *Science* 312 (2006) 261-263.
- Turpin B. J., Huntzicker J. J. Secondary formation of organic aerosol in the Los Angeles basin: a descriptive analysis of organic and elemental carbon concentrations, *Atmospheric Environment* 25A (1991a) 207-215.
- Turpin B. J., Huntzicker J. J., Larson S. M., Cass G. R. Los Angeles summer midday particulate carbon: primary and secondary aerosol, *Environmental Science and Technology* 25 (1991b) 1788-1793.
- Turpin B. J., Huntzicker J. J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS, *Atmospheric Environment* 29 (1995) 3527-3544.
- Turpin B. J., Saxena P., Andrews E. Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment* 34 (2000) 2983-3013.
- Twomey S. Pollution and the planetary albedo, *Atmospheric Environment* 8 (1974) 1251-1256.
- USEPA (United States Environment Protection Agency). Health and environmental effects of particulate matter, *Fact Sheet* (1997) [<http://www.epa.gov/ttn/oarpg/naaqsfm/pmhealth.html>].
- USEPA (United States Environment Protection Agency). Chicago O'Hare Airport air toxic monitoring program, *Report* (2002).
- Van Dingenen R., Raes F., Putaud J.-P., Baltensperger U., Charron A., Facchini M. C., Dacesari S., Fuzzi S., Gehrig R., Hansson H.-C., Harrison R. M., Hüglin C., Jones A. M., Laj P., Lorbeer G., Maenhaut W., Palmgren F., Querol X., Rogriguez S., Schneider J., ten Brink H., Tunved P., Tørseth K., Wehner B., Weingartner E., Wiedensohler A., Wahlin P. A European aerosol phenomenology-1: Physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe, *Atmospheric Environment* 38 (2004) 2561-2577.
- Vincenti M., Minero C., Pelizzetti E., Fontana M., De Maria R. Sub-parts-per-billion determination of nitro-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons in airborne particulate matter and soil by electron capture-tandem mass spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 7 (1996) 1255-1265.
- Wang G., Niu S., Liu C., Wang L. Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM10 and PM2.5 aerosols in Nanjing, China, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1941-1950.
- Wang H., Kawamura K., Yamazaki K. Water-soluble dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in the atmospheric aerosols over the southern ocean and western Pacific ocean, *Journal of Atmospheric Chemistry* 53 (2006) 43-61.
- Wang B., Lee S. C., Ho K. F. Characteristics of carbonyls: concentrations and source strengths for indoor and outdoor residential microenvironments in China, *Atmospheric Environment* 41 (2007) 2851-2861.
- Warsheid B., Hoffmann T. Structural elucidation of monoterpene oxydation products by ion trap fragmentation using on-line atmospheric pressure ionisation mass spectrometry in the negative ion mode, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 15 (2001) 2259-2272.
- Weingartner E., Burtscher H., Baltensperger U. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles, *Atmospheric Environment* 31 (1997) 2311-2327.
- Williams J. D., Burinski D. J. Mass spectrometric analysis of complex mixtures then and now: the impact of linking liquid chromatography and mass spectrometry, *International Journal of Mass Spectrometry* 212 (2001) 111-133.

- Williams T. T. J., Perreault H. Selective detection of nitrated polycyclic aromatic hydrocarbons by electrospray ionization mass spectrometry and constant neutral loss scanning, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 14 (2000) 1474-1481.
- Winterhalter R., Neeb P., Grossmann D., Kolloff A., Horie O., Moortgat G. Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β -pinene, *Journal of Atmospheric Chemistry* 35 (2000) 165-197.
- Wittmaack K. Advanced evaluation of size-differential distributions of aerosol particles, *Journal of Aerosol Science* 33 (2002) 1009-1025.
- Wortham H., Masclet P., Mouvier G. Étude de la formation des dérivés nitrés des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans l'air ambiant sous forme particulaire et gazeuse : mise au point de la méthode analytique, *Analyses* 18 (1990) 536-543.
- Wu D., Tie X., Li C., Ying Z., Lau A. K.-H., Huang J., Deng X., Bi X. An extremely low visibility event over the Guangzhou region: A case study, *Atmospheric Environment* 39 (2005) 6568-6577.
- Yao J.-J., Huang Z.-H., Masten S. J. The ozonation of benz[a]anthracene: pathway and product identification, *Water Research* 32 (1998) 3235-3244.
- Yamaguchi J.-I., Ohmichi M., Jingu S., Ogawa N., Higushi S., Utility of postcolumn addition of 2-(2(methoxyethoxy)ethanol, a signal-enhancing modifier, for metabolite screening with liquid chromatography and negative ion electrospray ionization mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 71 (1999) 5386-5390.
- Yassaa N. C., A. Composition of torched crude oil organic particulate emitted by refinery and its similarity to atmospheric aerosol in the surrounding area, *Chemosphere* 60 (2005) 1660-1666.
- Yinon J., McClellan J. E., Yost R. A. Electrospray ionization tandem mass spectrometry collision-induced dissociation study of explosives in an ion trap mass spectrometer, *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 11 (1997) 1961-1970.
- Yu J., Flagan R. C., Seinfeld J. H. Identification of products containing -COOH, -OH, and -C=O in atmospheric oxidation of hydrocarbons, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) 2357-2370.
- Yu H., Kaufman Y. J., Chin M., Feingold G., Remer L. A., Anderson T. L., Balkanski Y., Bellouin N., Boucher O., Christopher S., DeCola P., Kahn R., Koch D., Loeb N., Reddy M. S., Schulz M., Takemura T., Zhou M. A review of measurement-based assessments of the aerosol direct effect and forcing, *Atmospheric Chemistry and Physics* 6 (2006) 613-666.
- Zahardis J., LaFranchi B. W., Petrucci G. A. Photoelectron resonance capture ionization-aerosol mass spectrometry of the ozonolysis products of oleic acid particles: Direct measure of higher molecular weight oxygenates, *Journal of Geophysical Research* 110 (2005) D08307.
- Zahardis J., LaFranchi B. W., Petrucci A. Direct observation of polymerization in the oleic acid-ozone heterogeneous reaction system by photoelectron resonance capture ionization aerosol mass spectrometry, *Atmospheric Environment* 40 (2006) 1661-1670.
- Zakett D., Schoen A. E., Kondrat, R.W., Cooks, G. R. Selected fragment scans of mass spectrometers in direct mixture analysis, *Journal of the American Chemical Society* 101 (1979) 6781-6783.
- Zhang Q. W., D. R.; Canagaratna, M. R.; Jimenez, J. L. Hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols in Pittsburgh: insights into sources and processes of organic aerosols, *Atmospheric Chemistry and Physics* 5 (2005) 3289-3311.
- Zhao X., Metcalfe C. D. Characterizing and compensating for matrix effects using atmospheric pressure chemical ionization liquid chromatography-tandem mass spectrometry: Analysis of neutral pharmaceuticals in municipal wastewater, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 2010-2017.
- Zheng M., Cass G. R., Schauer J. J., Edgerton E. S. Source apportionment of PM_{2.5} in the south-eastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers, *Environmental Science and Technology* 36 (2002) 2361-2371.

Références

- Zheng W. Mise au point d'un protocole d'extraction des composés organiques polaires contenus dans l'aérosol atmosphérique, *Rapport de stage M1* (2006).
- Zheng W. Étude de la composition chimique des aérosols organiques secondaires formés lors de l'ozonolyse de l'indène dans la chambre de simulation atmosphérique d'EUPHORE, *Rapport de stage M2* (2007).
- Zielinska B., Sagebiel C. J., Harshfield G., Gertler W. A., Pierson R. W. Volatile organic compounds up to C₂₀ emitted from motor vehicles; measurement methods, *Atmospheric Environment* 30 (1996) 2269-2286.
- Zuloaga O., Etxebarria N., Fernandez L. A., Madariaga J. M. Comparison of accelerated solvent extraction with microwave-assisted extraction and Soxhlet for the extraction of chlorinated biphenyls in soil samples, *Trends in Analytical Chemistry* 17 (1998) 642-647.
- Zwirner-Baier I., Neumann H.-G. Polycyclic nitroarenes (nitro-PAHs) as biomarkers of exposure to diesel exhaust, *Mutation Research* 447 (1999) 135-144.

ANNEXES

ANNEXE II-1.1. Temps de balayage

L'étude de l'impact du temps de balayage sur le rapport S / N permet de déterminer la durée de balayage réduisant le bruit de fond au minimum. L'effet du temps de balayage est principalement lié au bruit de fond induit par le détecteur du spectromètre de masse, et a été supposé comme équivalent quelque soit le mode de balayage utilisé. L'optimisation de ce paramètre a été réalisée sur l'acide 6-nitrohexanoïque analysé par PAR 46 en ionisation négative. L'évolution du pic $[M - H]^-$ et du rapport S / N sont reportés sur la figure ANN II-1.1 en fonction du temps de balayage. Celui-ci n'a visiblement aucun effet sur l'intensité de l'ion $[M - H]^-$, en revanche une légère augmentation du rapport S / N peut être observée, notamment avec d'un temps de balayage excédant 1,5 secondes. Au vu de ces résultats, le temps de balayage a été fixé à 2,0 secondes.

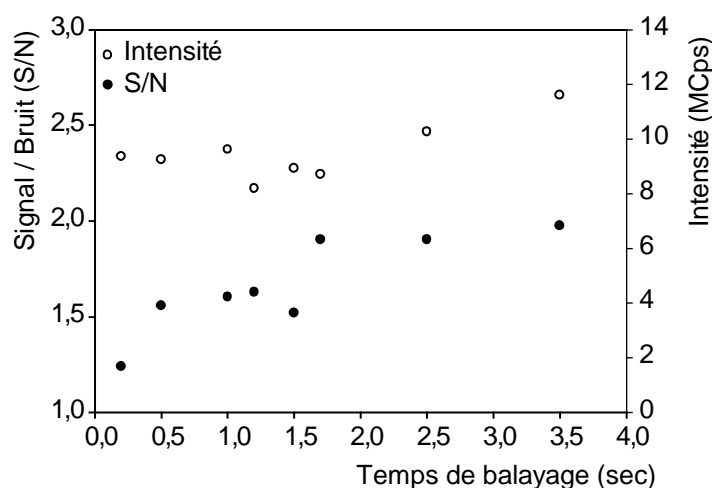


Figure ANN II-1.1. Evolution du rapport S / N (cercles pleins) et de l'intensité (cercles vides), de l'ion $[M - H]^-$ (m/z 159) pour l'analyse de l'acide 6-nitrohexanoïque en mode PAR 46, *i.e.* balayage des ions précurseurs de m/z 46 (NO_2^-).

ANNEXE II-2.2. Optimisation des conditions de dérivatisation des acides carboxyliques par BF₃/méthanol

La réaction de dérivatisation est une étape importante de la méthode d'analyse par NL 32, elle doit être répétable et le plus efficace possible afin de développer une méthode d'analyse fiable et sensible. Trois paramètres paraissent déterminants dans la réaction d'estérification des acides carboxyliques avec le trifluorure de bore dans le méthanol (BF₃/méthanol, 14 % v/v) ; la température de réaction, le temps de réaction et la concentration en catalyseur de réaction, BF₃. Le rôle de la température est d'augmenter la vitesse de réaction. Cependant, d'après les travaux réalisés par Kawamura (Kawamura 1993) et Christoffersen et al. (Christoffersen 1998), une température de réaction supérieure ou égale à 90 °C entraîne la dérivatisation des fonctions aldéhyde et cétone en acétals, en particulier sur les composés du type oxoacides. Pour limiter cet artéfact, nous avons choisi de garder une température de réaction de 70°C. En revanche, les deux autres paramètres ont été étudiés sur 7 acides carboxyliques (Ac5, Ac10, Ac11, Ac12, Ac14, Ac17 et Kac23) pour des temps de réaction compris entre 0,25 et 28 heures et des concentrations en catalyseur de réaction comprises entre 0,2 et 8,75 % (v/v) dans le mélange réactionnel final. L'efficacité de la réaction a été mesurée par les intensités relatives obtenues.

Aucun changement notable d'efficacité de réaction n'a pu être observée au-delà de 2 % quelque soit le composé étudié. Aussi, au-delà de cette valeur, la durée de réaction n'a pas une influence significative. Par conséquent, les conditions établies initialement inspirées par la littérature (Metcalf 1961, Rotzsche 1991, Brondz 2002, Jaoui 2004) ont été conservées, le BF₃/méthanol est ajouté à l'échantillon de manière à avoir 6 % de BF₃ (v/v) dans le mélange réactionnel et celui-ci est porté à 70 °C pendant 2 heures. Deux composés (Ac11 et Ac17) ont été soumis à des tests de répétabilité tenant compte de toute la procédure analytique, de l'étape de dérivatisation à l'analyse en NL 32. Les résultats obtenus sont les coefficients de variation relatifs, $R^2 = 2,1$ et $R^2 = 6,3$ % pour Ac11 et Ac17 respectivement (N = 7), dans les conditions de dérivatisation décrites ci-dessus et par injection en infusion au pousse-seringue à 40 $\mu\text{L}.\text{min}^{-1}$. La méthode de dérivatisation des acides carboxyliques apparaît suffisamment fiable pour des études quantitatives.

ANNEXE II-2.2. Optimisation de la tension du capillaire (U_{cap}) et de l'énergie de collision (CE)

La tension du capillaire (U_{cap}) et l'énergie de collision (CE) sont les deux paramètres les plus influents sur la sélection des ions parents par le premier quadrupôle et des ions fils par le troisième quadrupôle respectivement, et ont donc une incidence capitale sur l'intensité de détection des composés étudiés et sur la nature des fragments observés. Dans le cas des acides carboxyliques, ils ont été un premier temps optimisés pour 7 composés séparément. L'optimisation de U_{cap} a été effectuée en mode MS simple par le suivi des ions $[M + H]^+$, celle de CE en mode de recherche des ions fils par le suivi des ions fragments de $[M + H]^+$. Les résultats

montrant les optima pour chacun des 7 composés sont présentés dans le Tableau ANN II-2.2. Les intensités les plus fortes pour les ions $[M + H]^+$ analysés en MS simple sont obtenues lorsque U_{cap} = 20 à 30 V et la CE optimale est de 5 V pour tous les composés à l'exception de la seconde perte de CH₃OH du diacide didérivé Ac17 pour laquelle la plus grande intensité est observée à CE = 10 V.

Afin de confirmer ces résultats sur les mélanges de références, U_{cap} et CE ont aussi été optimisés en mode NL 32 sur les mélanges COOH/1 et COOH/3. Les résultats sont présentés sur la figure ANN II.2.2. On peut observer que les deux mélanges présentent un maximum d'intensité à U_{cap} = 30 V comme pour la majorité des 7 composés testés individuellement. En revanche, le maximum d'intensité est obtenu pour CE = 10 V et est donc légèrement décalé par rapport aux résultats obtenus pour les composés analysés seuls. Cela peut être expliqué par le fait de passer en mode d'analyse par NL 32, ou une mauvaise calibration de l'énergie de collision lors des premiers essais en mode DAU. Le temps de résidence dans la chambre de collision pour les ions d'un m/z particulier, est plus court dans ce mode d'analyse que dans le mode DAU pouvant expliquer le besoin d'une énergie de collision plus importante, cependant cette explication n'a pas été confirmée. Quoiqu'il en soit, les paramètres ont été fixés à U_{cap} = 30 V et CE = 10 V, en accord avec les résultats obtenus pour les mélanges références.

Tableau ANN II-2.2. Tensions de capillaire (U_{cap}) optimales obtenues en terme d'intensités des ions $[M + H]^+$ en MS simple, et énergies de collision (CE) optimales obtenues en terme d'intensités des ions fils obtenus par fragmentation des ions $[M+H]^+$ (mode DAU).

#	U _{cap} optimale (V)	CE optimale (V)
Ac9	30	5
Ac11	30	5
Ac15-m ^a	20	5
Ac15-b ^b	30	5
Ac17	20	5 / 10 ^c
Ac18	30	5
Ac24	30	5
Kac19	20	5

^a Acide phthalique monodérivé. ^b Acide phthalique bidérivé. ^c CE optimales pour les fragments respectifs $[M + H - CH_3OH]^+$ et $[M + H - 2*CH_3OH]^+$.

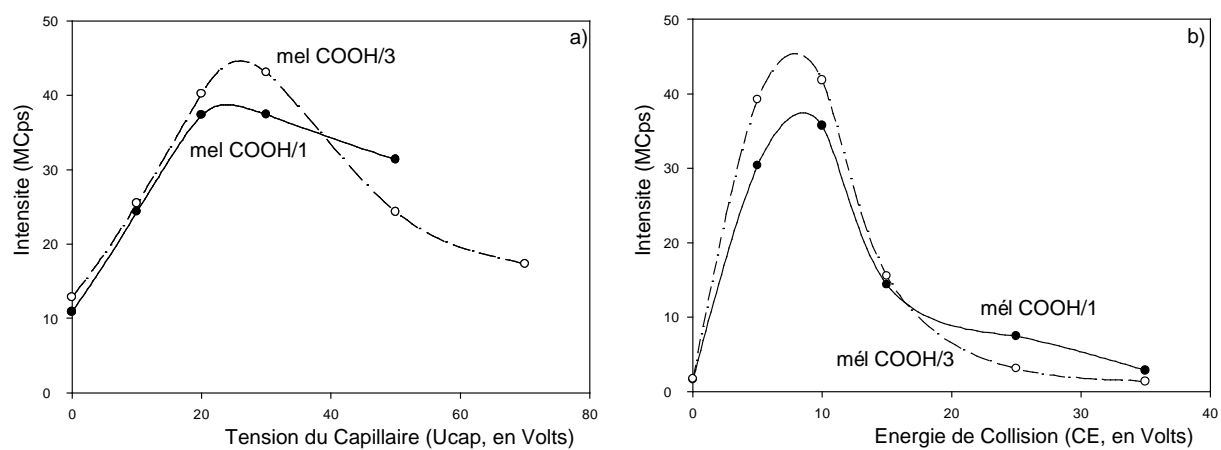


Figure ANN II-2.2. Optimisation de a) Ucap en MS simple et b) CE en mode DAU, avec les mélanges référence COOH/1 et COOH/3 à 0,5 mM.

ANNEXE II-3.1. Optimisation des conditions de dérivation des composés carbonylés par la PFPH

Les conditions de dérivation ont été inspirées de la littérature (Ho 2004, Sheen 2004) et des expériences ont été menées afin d'établir le temps de réaction et la concentration en réactif de dérivation les mieux appropriées. Elles ont montré qu'un temps de réaction compris entre 18 et 120 heures n'induisait aucune variation significative de l'efficacité de réaction et qu'une concentration supérieure à 12 mM en PFPH était nécessaire pour dériver une cétone linéaire (K1) à 0,75 mM. En revanche, une concentration en PFPH en excès (25 à 100 mM) n'avait aucune influence significative sur l'efficacité de la réaction. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus par Ho et al. (Ho 2004). Les conditions finalement choisies sont les suivantes, 18h de réaction à température ambiante avec une concentration en PFPH de 100 mM dans le méthanol.

ANNEXE II-3.2. Distribution statistique pour les 25 mélanges référence analysés par NL 181

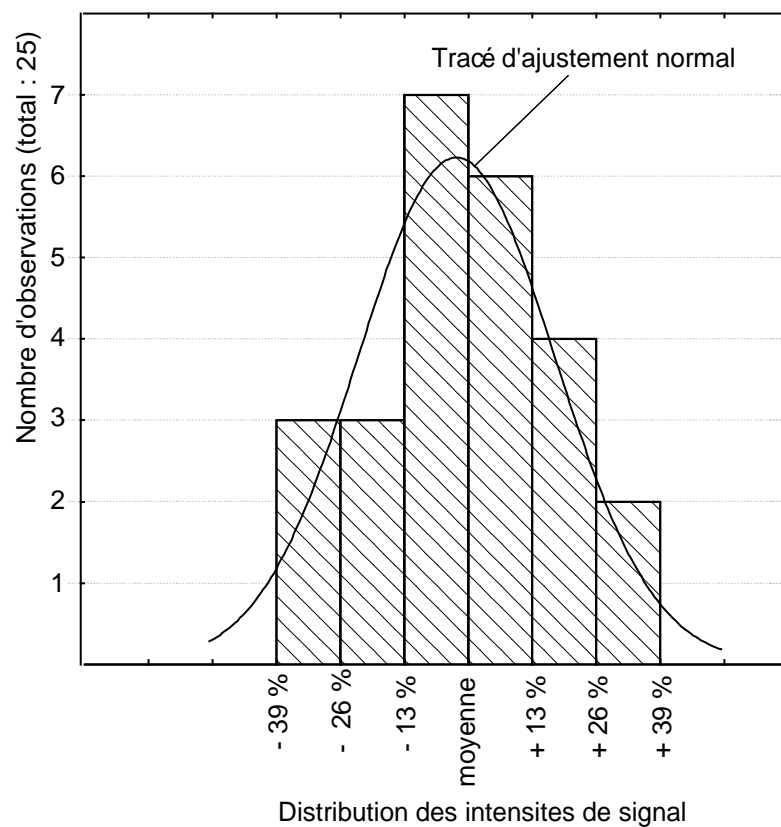


Figure ANN II-3.2. Distribution des intensités de signal obtenues par NL 181 pour les 25 mélanges références, constitués de 24 composés à des concentrations individuelles aléatoires, et de concentrations totales en fonctions carbonyles de 0,5 mM.

ANNEXE II-3.3. Courbes de calibration pour les mélanges références CO/1 et CO/4

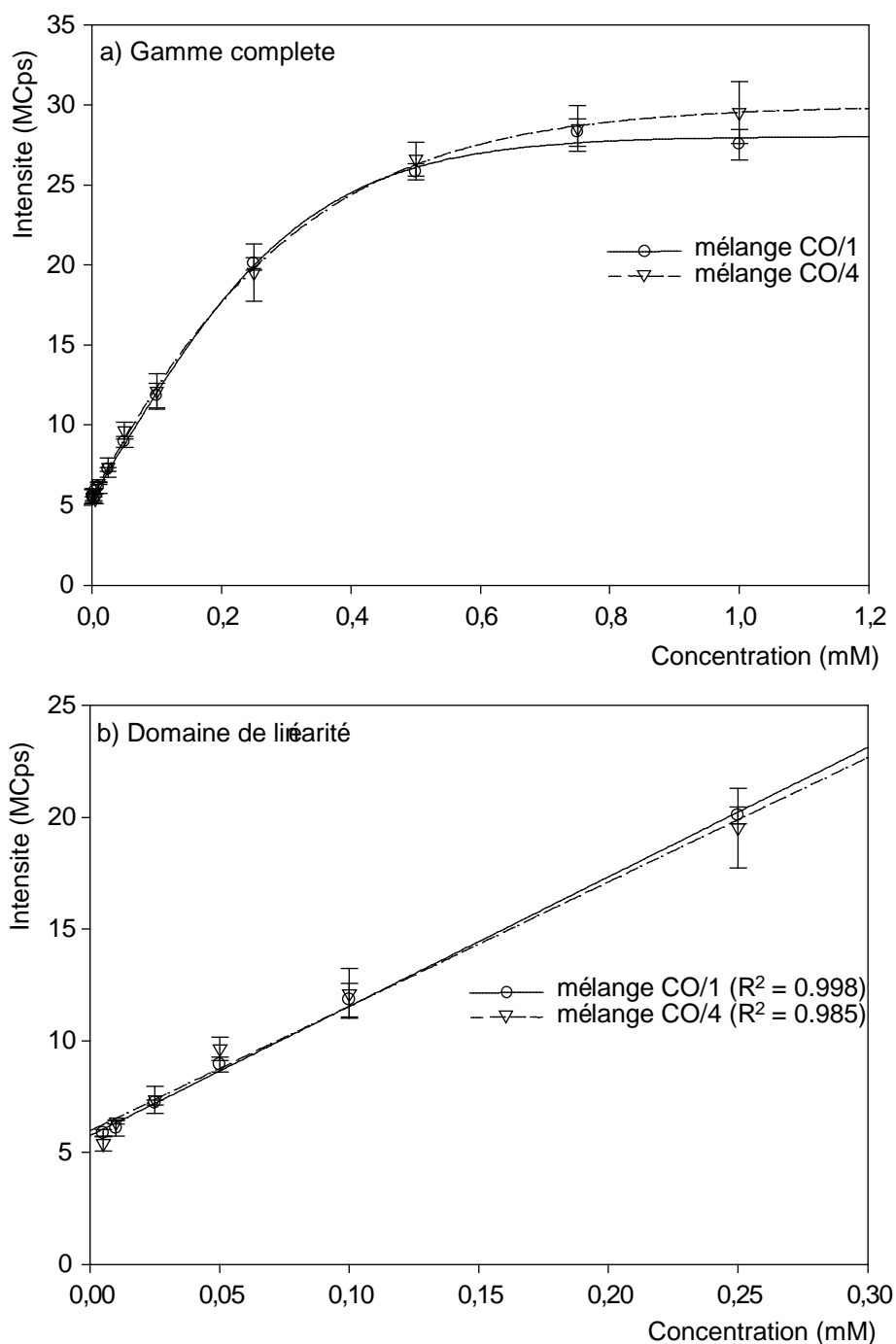
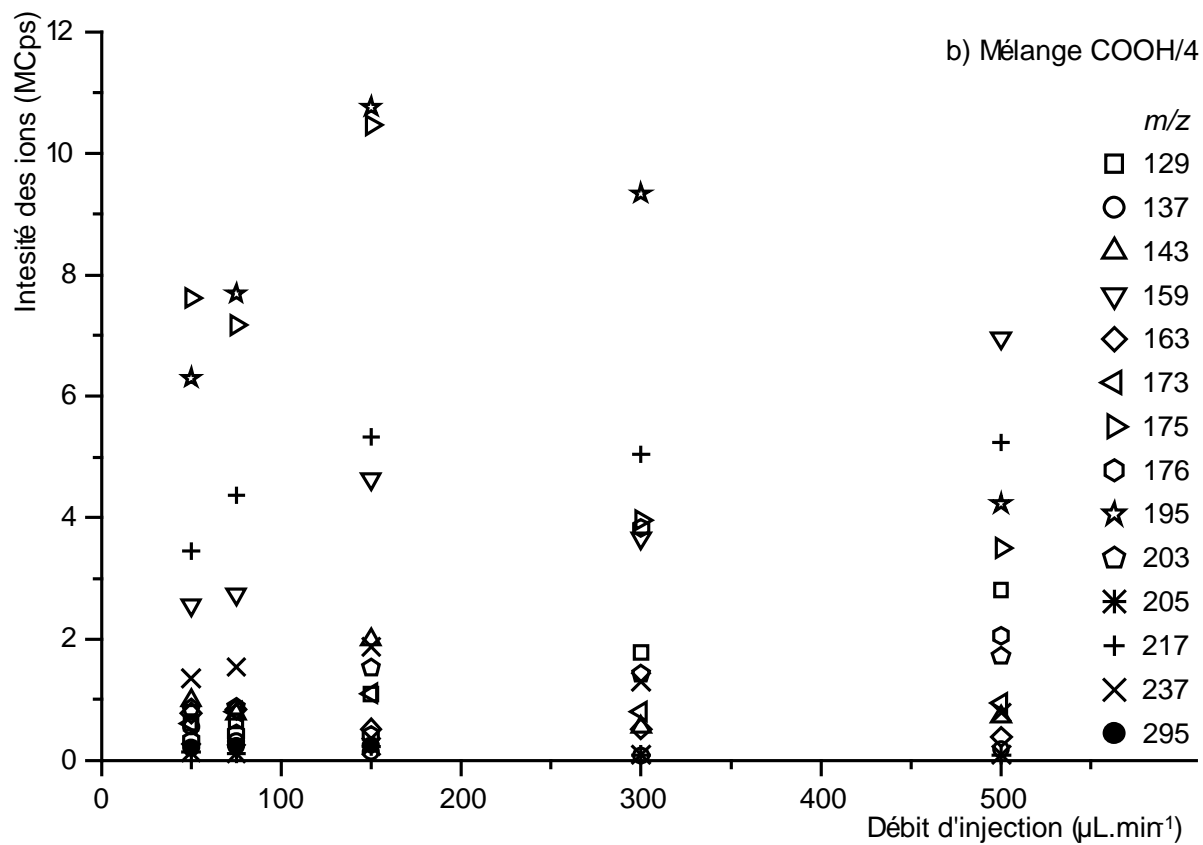
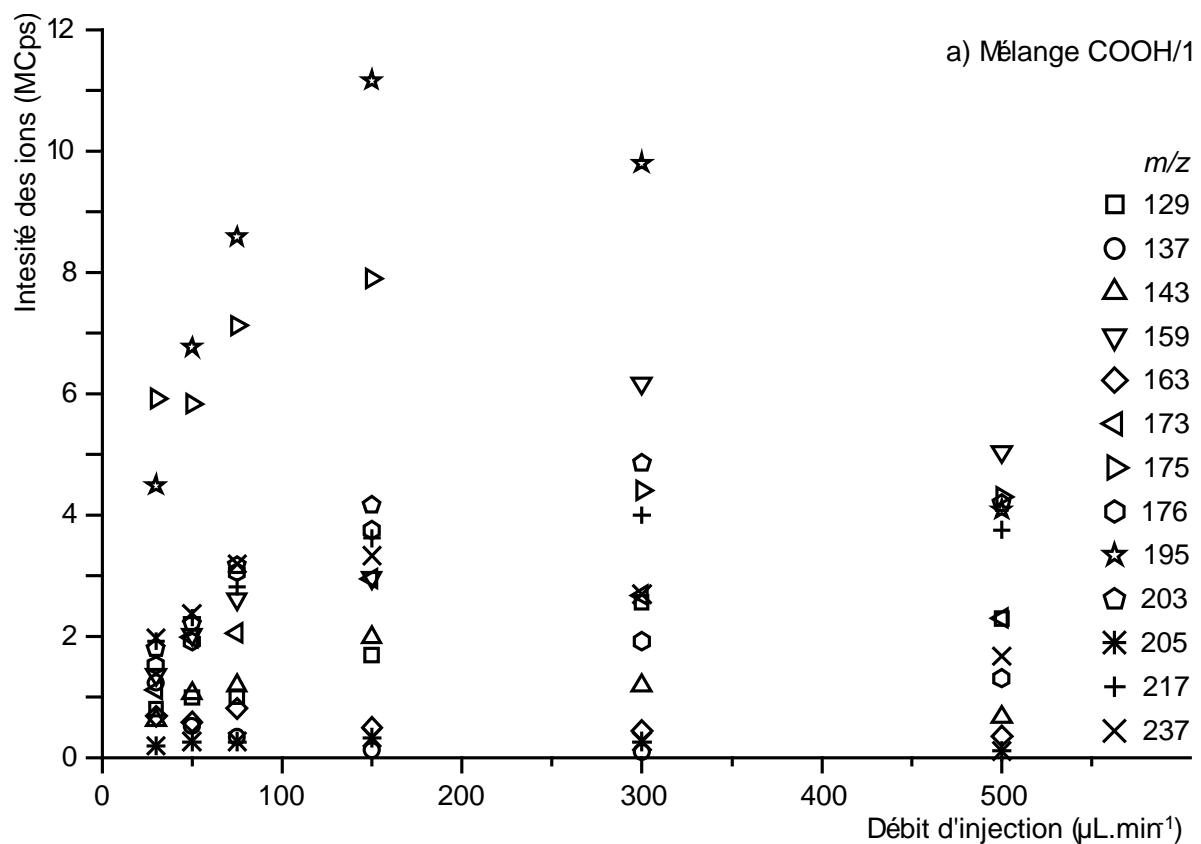
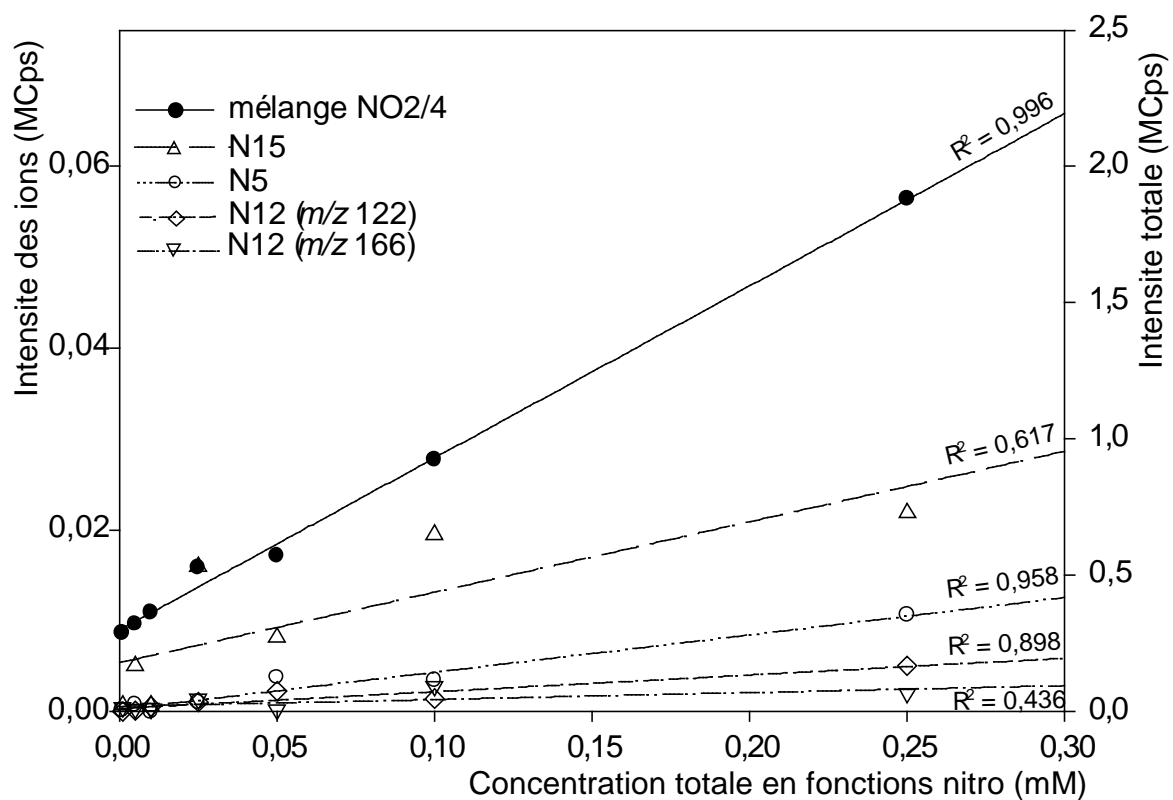


Figure ANN II-3.3. Courbes de calibration a) sur la totalité de la gamme de concentrations testées, et b) dans les domaines de linéarité des mélanges référence CO/1 et CO/4. Les barres d'erreur sont calculées ici sur la base de trois injections, et représentent l'erreur induite par l'analyse et la réparation des échantillons.

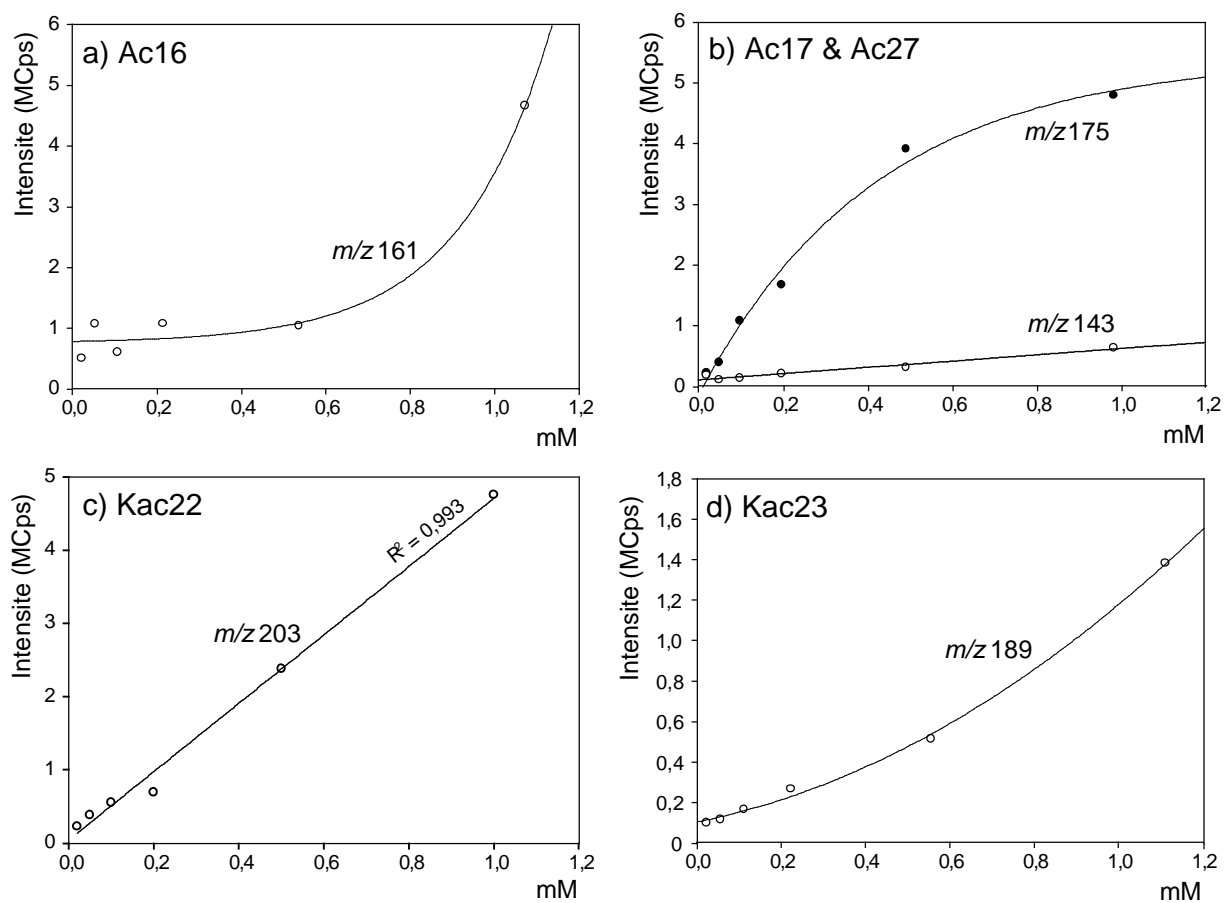
ANNEXE II-5.1. Évolution des intensités des principaux ions en fonction du débit d'injection dans les mélanges a) COOH/1 et b) COOH/4 analysés par NL 32.



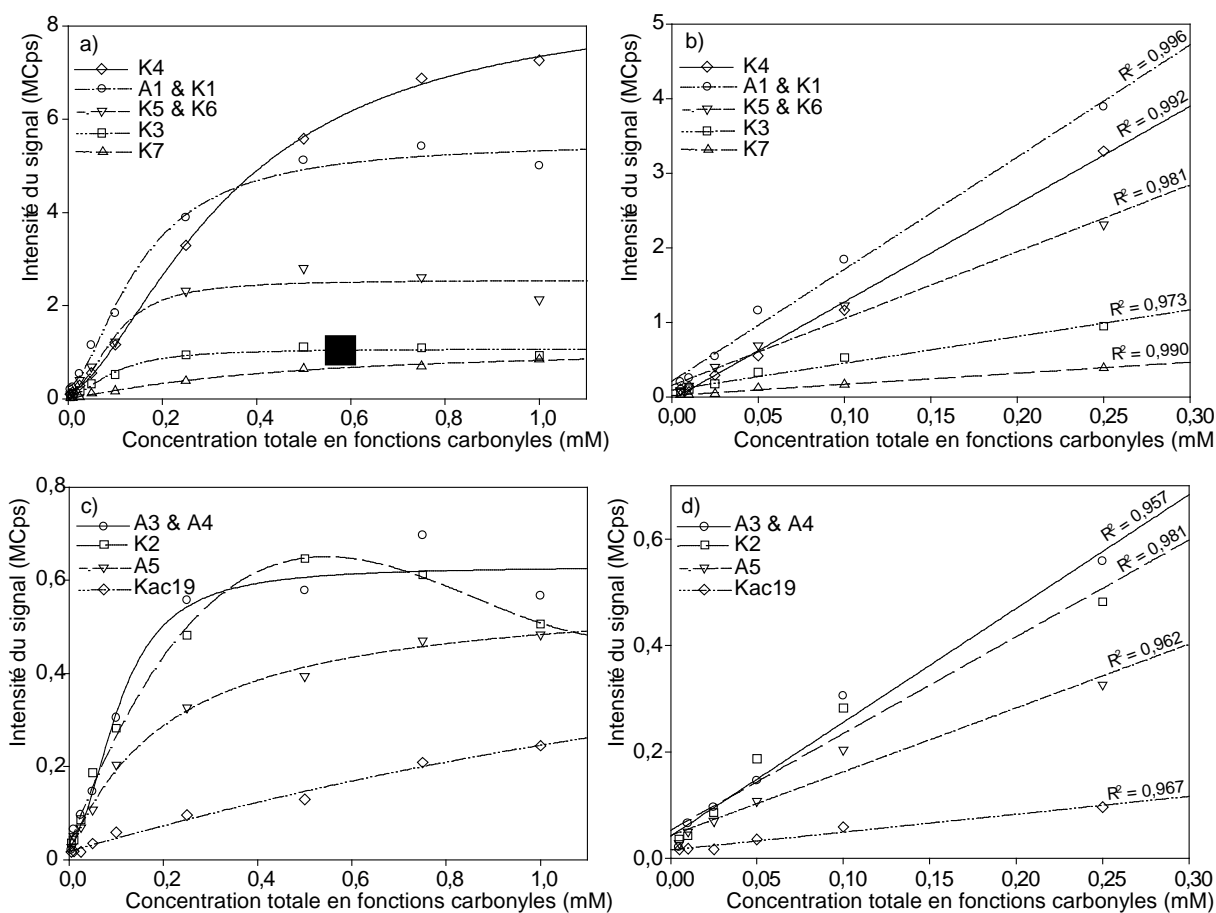
ANNEXE II-5.2. Évolution des intensités des ions correspondant à N5, N12 et N15 dans le mélange NO₂/4 suivant la concentration totale en fonctions nitros.



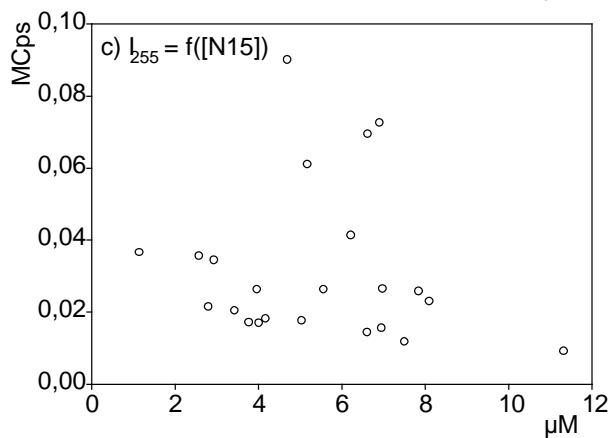
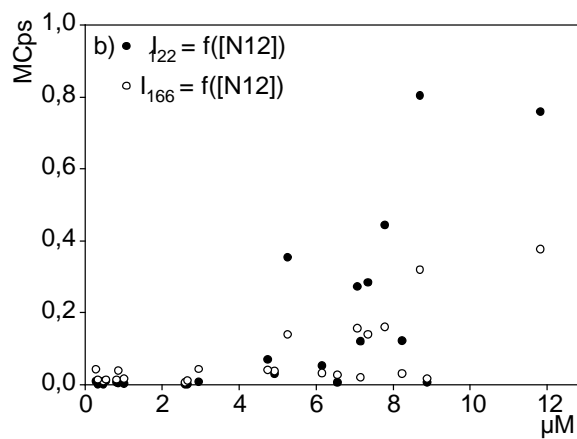
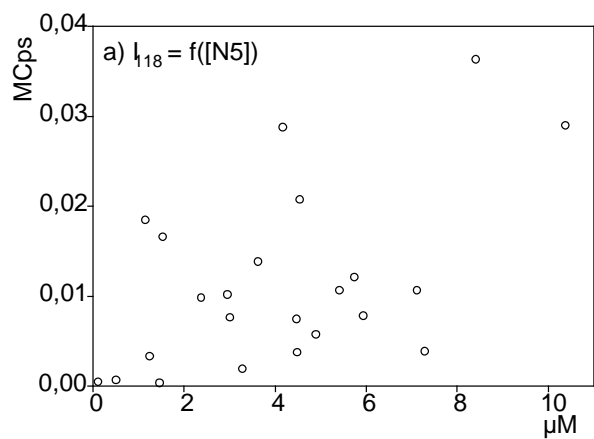
ANNEXE II-5.3. Évolution des intensités des ions attribués à a) Ac16, b) Ac17 et Ac27 di-dérivatisés, c) Kac22 et d) Ka23 en fonction de la concentration totale en fonctions carboxyliques dans le mélange COOH/1.



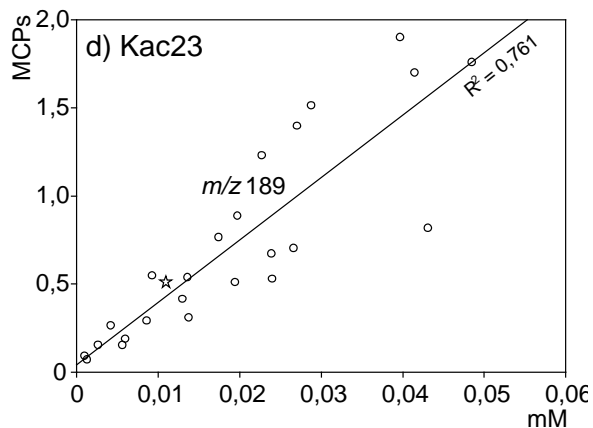
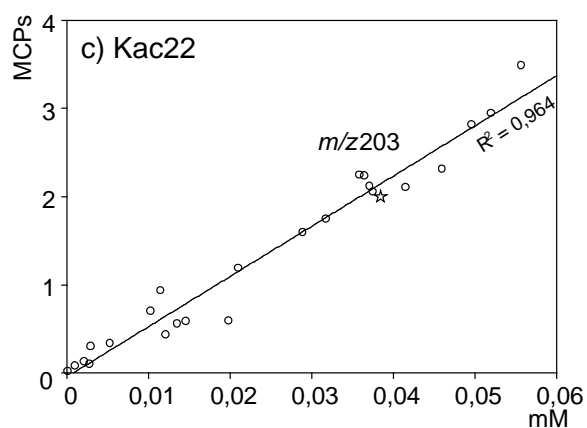
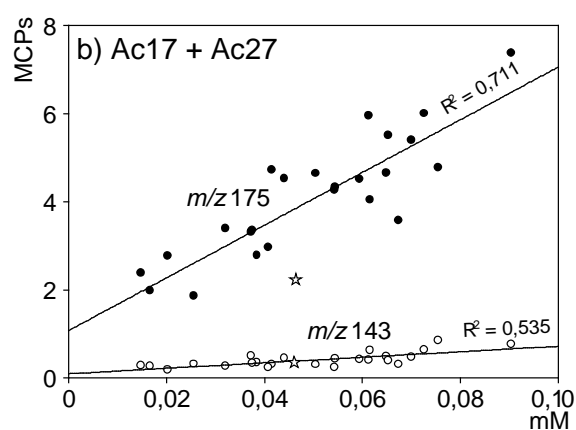
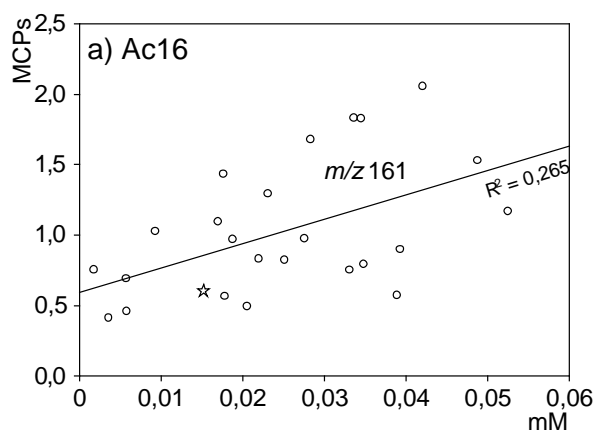
ANNEXE II-5.4. Évolution des intensités des principaux ions présents dans le mélange CO/1 en fonction de la concentration totale en fonctions carbonyles, a) et c) sur toute la gamme de concentrations étudiée, b) et d) dans le domaine de linéarité obtenu pour le mélange. Les composés auxquels ont été attribués ces ions sont indiqués en légende.



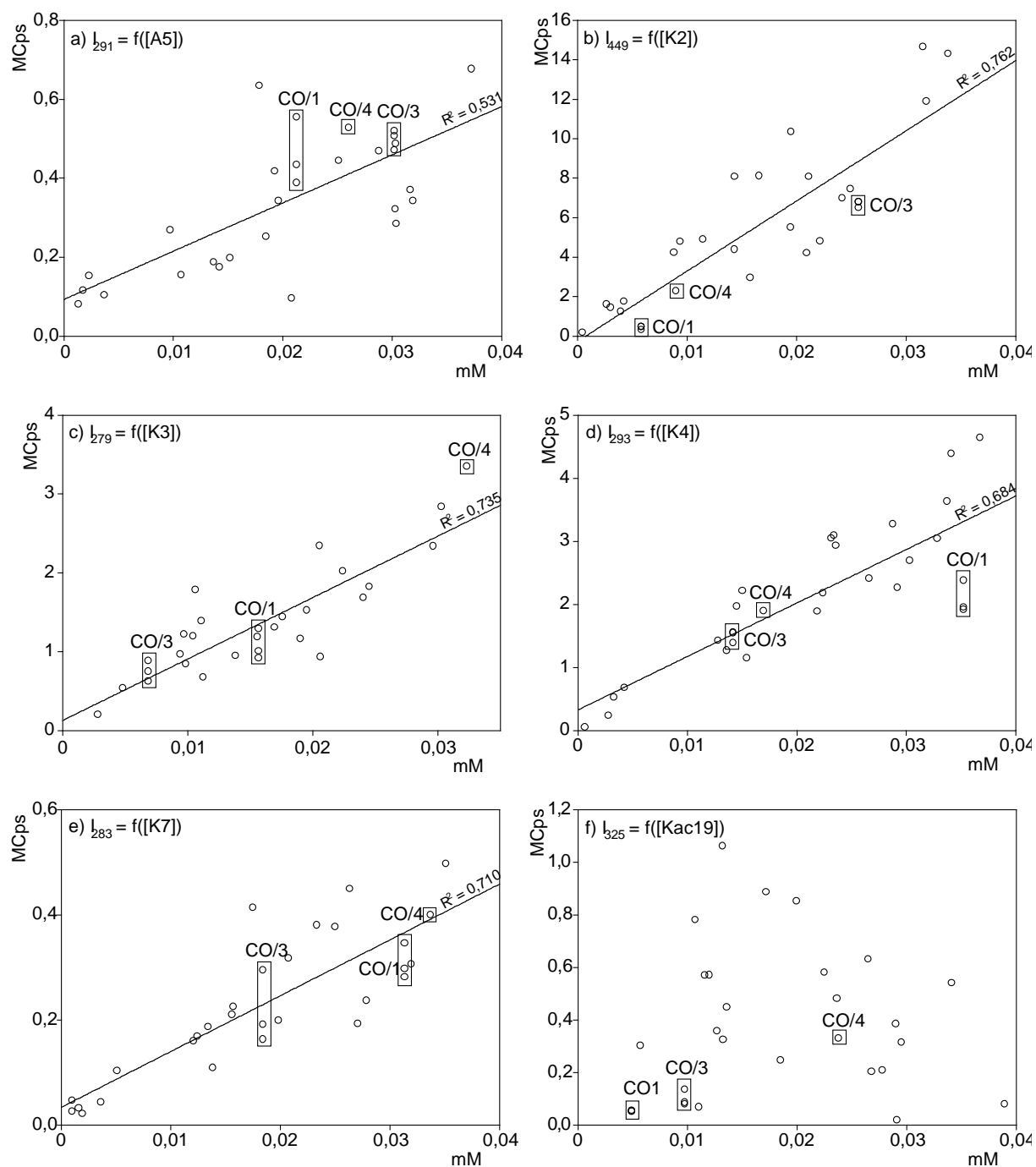
ANNEXE II-5.5. Évolution de l'intensité des ions m/z a) 118, b) 122 et 166, et c) 255 en fonction de la concentration du composé auquel ils sont attribués dans les 23 mélanges références, analysés à des concentrations totales en fonctions nitro de 0,1 mM.



ANNEXE II-5.6. Distributions des intensités des ions attribués à a) Ac16, b) Ac17 + Ac27 mono et di-dérivatisés, c) Kac22, et d) Kac23 dérivatisé sur les fonctions carboxyliques et carbonyle. Les points correspondant aux valeurs obtenues dans le mélange référence COOH/1 sont représentés par des étoiles. Tous les mélanges référence ont été injectés à des concentrations totales en fonctions carboxyliques de 0,5 mM.



ANNEXE II-5.7. Évolution des intensités de signal obtenues dans les 25 mélanges références pour a) m/z 291 en fonction de [A5], b) m/z 449 en fonction [K2], c) m/z 279 en fonction [K3], d) m/z 293 en fonction de [K4], e) m/z 283 en fonction de [K7], et f) m/z 325 en fonction de [Kac19]. Les points correspondants aux intensités obtenues pour les analyses des mélanges CO/1 (N = 3), CO/3 (N = 3) et CO/4 (N = 1) sont encadrés. Les concentrations totales en fonctions carbonyles dans les mélanges références sont de 0,5 mM.



ANNEXE II-5.8. Effet de compétition à l'ionisation entre isomères.

Le cas particulier où 3 paires d'isomères carbonylés produisent les mêmes ions en NL 181, fait ressortir un aspect intéressant de l'analyse de mélanges complexes. Si l'on trace par exemple la variation de l'intensité de l'ion m/z 335 en fonction de la concentration en composé A3 et en fonction de la concentration en composé A4 auxquels m/z 335 est attribué, on obtient un résultat complètement différent (figure ANN II-5.7-a et -b). L'intensité de l'ion m/z 335 varie linéairement avec la concentration de A3 ($R^2 = 0,69$) alors qu'elle n'a aucune corrélation avec la concentration de A4. Le même phénomène a été observé pour A1 et K1 (figure ANN II-5.7-c et -d), et pour K5 et K6 (figure ANN II-5.7-e et -f). De ces 3 exemples, il ressort que les isomères fournissant individuellement le signal le plus important (tableau II-3.1) sont les seuls à contribuer au signal dans un mélange. De plus, cela semble être indépendant de la différence de signal observé lorsqu'ils sont analysés individuellement, celle-ci étant d'un facteur 30 entre K1 et A1, alors qu'elle est inférieure à 2 entre A3 et A4. Une étude plus poussée de la contribution des composés à l'intensité de détection d'un ion particulier n'entre pas dans les objectifs de ce travail, nécessiterait la réalisation de régressions paramétrées, et d'être appliquée sur un éventail plus large de composés.

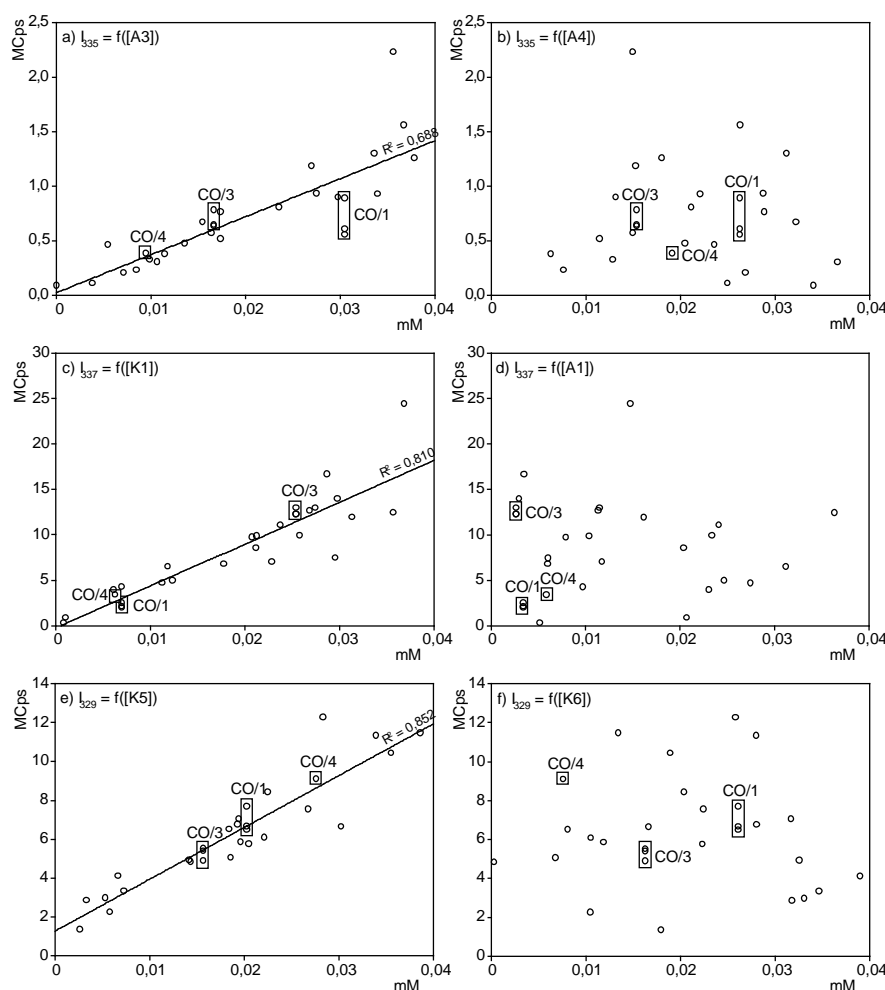


Figure ANN II-5.7. Évolution des intensités de signal obtenues dans les 25 mélanges références pour m/z 335 en fonction de la concentration en a) A3 et b) A4, pour m/z 337 en fonction de la concentration en c) A1 et d) K1, pour m/z 329 en fonction de la concentration en e) K5 et f) K6. Les points correspondants aux intensités obtenues pour les analyses des mélanges CO/1 ($N = 3$), CO/3 ($N = 3$) et CO/4 ($N = 1$) sont encadrés. Les concentrations totales en fonctions carbonyles dans les mélanges références sont de 0,5 mM.

ANNEXE III-1.1. Évaluation des pertes lors des étapes de préparation des échantillons

Choix du solvant d'extraction

L'extraction des composés présents dans les échantillons de POM est effectuée par extraction accélérée par solvant (ASE). Cette technique s'est montrée efficace pour l'extraction d'un grand nombre de familles chimiques (Zuloaga 1998, Pörschmann 1999, Cheng 2004 & 2005) et présente l'avantage d'être complètement automatisée. Les extractions sont réalisées à haute pression dans des cellules adaptées, et la température peut être optimisée selon les besoins. Comparé à la technique traditionnelle d'extraction par Soxhlet, l'ASE permet de contrôler la température, celle-ci pouvant être plus élevée que la température d'ébullition du solvant utilisé en raison de la forte pression appliquée dans la cellule d'extraction. Les extractions sont également réalisées très rapidement, en général en moins de 15 min au total contre plusieurs heures pour les extractions par Soxhlet.

Fractionner systématiquement les filtres collectés en autant de familles chimiques à analyser conduirait à diviser la quantité de matière étudiée, et augmenterait le risque de se trouver sous les limites de détection des méthodes d'analyse. Pour cette raison, et également pour ne pas multiplier le nombre d'extractions, les filtres ne sont soumis qu'à une seule extraction, réalisée en conséquence par le même solvant pour toutes les familles chimiques recherchées. Certains facteurs limitant le choix du solvant sont alors introduits, notamment liés à la dérivation des fonctions carbonyles et carboxyliques. L'utilisation d'acétone comme solvant d'extraction est ainsi prohibée, sa présence en quantités importantes dans les extraits pouvant sérieusement remettre en cause la dérivation des composés carbonylés par la PFPH. Le choix du solvant d'extraction s'est tourné vers un mélange de méthanol et de n-hexane dans les proportions 2 + 1 (v/v). Ce mélange d'un solvant polaire, le méthanol, avec un solvant apolaire, le n-hexane, permet a priori d'extraire une large gamme de composés. Le méthanol est supposé être efficace pour l'extraction des composés les plus polaires comme les composés multifonctionnels ou les diacides carboxyliques. Le n-hexane apparaît comme un solvant très complémentaire au méthanol, étant efficace pour l'extraction des composés moins polaires, c'est-à-dire les composés peu fonctionnalisés (Maria 2002). Quoiqu'il en soit, l'extraction par ASE étant réalisée à haute pression et éventuellement à haute température, l'influence du solvant d'extraction est relativement limitée (Cheng 2004 & 2005).

La température d'extraction a été fixée selon les résultats d'études rapportées dans la littérature (Cheng 2004 & 2005). Les travaux menés par Cheng et al. montrent d'une part que les rendements d'extraction sont optimaux pour une température comprise entre 40 °C et 120 °C dans le cas des composés carbonylés (Cheng 2004). D'autre part, l'extraction des acides carboxyliques à plus de 40 °C conduit à la formation d'esters méthyliques. Cet artefact ne pose aucun problème dans le cadre de cette thèse, la dérivation des fonctions carboxyliques en esters méthyliques étant de toutes façons recherchée. Cependant, l'efficacité

Tableau ANN III-1.1. Efficacités de préparation des échantillons.

Mélange (conc.)	Série	Évaporation	Efficacité (%)	RSD (%)
COOH/1 (0,2 mM)	EUPHORE	À sec	81,1	4,2 (<i>N</i> = 2)
COOH/1 (0,25 mM)	ChamLilleBois	Zymark	67,3	2,6 (<i>N</i> = 2)
COOH/1 (0,25 mM)	Tunnel ^a	Zymark	91,2	-
CO/2 (0,2 mM)	EUPHORE	À sec	9,8	14,6 (<i>N</i> = 2)
CO/2 (0,1 mM)	ChamLilleBois	Zymark	52,3	0,6 (<i>N</i> = 2)
CO/4 (0,25 mM)	Tunnel ^a	Zymark	67,7	-
NO ₂ /2 (0,2 mM)	EUPHORE	À sec	44,5	4,6 (<i>N</i> = 2)
NO ₂ /5 (0,25 mM)	ChamLilleBois	Zymark	56,4	3,1 (<i>N</i> = 2)
NO ₂ /5 (0,25 mM)	Tunnel ^a	Zymark	60,1	-

^a Un seul filtre dopé par les mélanges références a été analysé lors de la série d'analyses des échantillons du Tunnel.

d'extraction à 40 °C est relativement basse selon les résultats de Cheng et al. (Cheng 2005), aussi l'extraction à plus haute température pourrait se révéler beaucoup plus efficace, en partie en raison de la transformation des acides carboxylique en leurs esters méthyliques correspondants. Par conséquent, une extraction à 100 °C a été décidée dans le cadre de cette étude. La pression d'extraction et la durée d'extraction statique ont été fixées à 100 bars et 5 min, respectivement, selon les recommandations du constructeur et les résultats obtenus par d'autres équipes (Zuloaga 1998, Zheng 2006, Cheng 2004 & 2005).

Efficacité de la préparation des échantillons

Les efficacités de préparation des échantillons ont été calculées pour chaque famille chimique quantifiée, carboxylique, carbonyle et nitro. Aussi, ces contrôles de l'efficacité de la méthode de préparation des échantillons ont été effectués lors des trois grandes séries d'analyses d'échantillons de POM, une série en juillet 2007 (EUPHORE) et deux séries en février 2008 (Chamonix – Lille – Bois et Tunnel). Un filtre du même type que ceux utilisés pour la collecte des échantillons de POM est dopé avec quelques µL de solution mère d'un mélange référence pour chaque fonction étudiée. Le filtre est alors placé sans une cellule d'extraction ASE, puis extrait, concentré et analysé de la même façon que les échantillons de POM. En parallèle, des échantillons des mêmes mélanges références ont été préparés, et directement analysés dans la même séquence d'analyse. Les résultats obtenus par dopage de filtres ont alors été comparés avec ceux obtenus par analyse directe des mélanges référence, et sont présentés dans le tableau ANN III-1.1.

Selon les séries d'analyse, certains paramètres ont été modifiés. Lors de la première série d'analyses, la concentration des échantillons a été réalisée à l'aide d'un Rotavapor (Büchi). Les échantillons étaient alors concentrés jusqu'à approximativement 5 mL sous pression

réduite (337 mbar), puis évaporés à sec sous flux de N₂ à température ambiante. En revanche, lors des deux séries d'analyses effectuées en février 2008, un appareil d'évaporation automatisé (Zymark) a été utilisé. L'évaporation beaucoup plus douce est réalisée entièrement sous flux de N₂ à une température d'environ 40 °C et à pression atmosphérique. De plus, les échantillons sont évaporés jusqu'à un volume précis de 0,5 mL, évitant ainsi l'évaporation à sec supposée être responsable d'une part importante de pertes lors de l'étape de concentration des échantillons.